MAR 17 1932

NEUE FOLGE · BAND 133 · HEFT 5

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, O. FISCHER, H. MEERWEIN
P. PFEIFFER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.60

Inhalt

Seite

K. H. Slotta: Zur Gewinnung von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd . . . 129

Mitteilungen aus dem Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin

Helmuth Scheibler, Willy Beiser und Walter Krabbe: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs. V.: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals 131

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

K. v. Auwers und H. Brink: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (VII): Über ungesättigte Ketoxime (III) 154

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

O. H. Schaaf: Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols 173

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 133, Heft 5 März 1932

Zur Gewinnung von 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd

Von K. H. Slotta

(Eingegangen am 12. Januar 1932)

Da 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd, der auch Trimethyl-gallus-aldehyd genannt wird, als Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen in Frage kommt, möchte ich zu der hier erschienenen Notiz von M. Nierenstein[1]) kurz Stellung nehmen.

In seiner Dissertation hatte H. F. Dean[2]) erwähnt, daß man bei der katalytischen Reduktion des Trimethyl-gallussäure-chlorids mit Vorteil Xylol als Lösungsmittel verwendet; aber weder diese noch seine anderen präparativen Erfahrungen gingen in die Literatur über, da in der mit M. Nierenstein erfolgten Veröffentlichung[3]) nur erwähnt wurde, daß bei dieser Reduktion eine Ausbeute von 75,5% d. Th. erzielt wurde. Infolgedessen konnte F. Mauthner[4]), der 5 Jahre später den Aldehyd auf gleichem Wege herstellte, nur 46% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Ungefähr gleichzeitig mit ihm hatte ich mit H. Heller[5]) die Umsetzung des Trimethyl-gallussäure-chlorids zum 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd durchgearbeitet und festgestellt, daß man bei dieser Reaktion ohne Schwierigkeit eine gleichbleibende Ausbeute von 80% erzielen kann. Notwendig ist nur, daß das Chlorid nicht mit Thionyl-chlorid, sondern mit Phosphorpentachlorid hergestellt und dreimal bei Unterdruck destilliert ist, daß man als Lösungsmittel trocknes Xylol benutzt, daß man mit einer genügend großen Menge Palladium-Bariumsulfat-

[1]) M. Nierenstein, Dies. Journ. 132, 200 (1931).

[2]) H. F. Dean, Diss. Bristol 1924.

[3]) H. F. Dean u. M. Nierenstein, Journ. Amer. Chem. Soc. 47, 1679 (1925).

[4]) F. Mauthner, Dies. Journ. 129, 283 (1931).

[5]) K. H. Slotta u. H. Heller, B. 63, 3034 u. 3042 (1930).

Katalysator ohne Aktivator arbeitet und daß der Wasserstoff in möglichst kleinen Bläschen durch das Reaktionsgemisch perlt, wie man es erreicht, wenn man ihn durch eine Glasfritte einleitet. Obgleich wir also auf diese Weise unter den bisher einfachsten Versuchsbedinguugen die besten Ausbeuten erzielt haben, erwähnt M. Nierenstein[1]) unsere Arbeit nur beiläufig in einer auf die Mauthnerschen Versuche bezüglichen Anmerkung.

Wenn es im übrigen auch dankenswert ist, daß wenigstens jetzt nach 6 Jahren veröffentlicht wird, wie die von Dean und Nierenstein früher angegebene Ausbeute von 75,5% erreicht wurde, so bin ich doch davon überzeugt, daß die vier Punkte, die M. Nierenstein jetzt als für die damalige Arbeitsweise „wesentlich" anführt (bis auf das Arbeiten in Xylol), nur von untergeordneter Bedeutung sind. Wir kamen nämlich immer mit Apparaten ohne Glasschliffe nur mit Korkstopfen aus, evakuierten weder den Apparat, noch füllten wir ihn vorher mit sauerstofffreiem Stickstoff. Der Wasserstoff wurde einer Bombe entnommen und nur mit Kalium-permanganat-Lösung und konz. Schwefelsäure gewaschen. Berücksichtigt man, daß wir die 5fache Menge Chlorid umsetzten, so ergibt sich, daß wir mit einer noch geringeren Menge Palladium ohne Aktivator noch etwas schneller zum Ziele kamen.

Die sehr glatt verlaufende Reduktion, die im Breslauer Institut mehrfach auch von Praktikanten ausgeführt wurde, läßt sich also mit wesentlich einfacheren Mitteln noch erfolgreicher durchführen, als es nach der Veröffentlichung von M. Nierenstein[1]) scheinen möchte.

Breslau.

---

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 129.

Mitteilungen aus dem Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin

Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs

V.: Über die bei der Einwirkung von Alkoholaten auf Diäthoxy-essigsäure-äthylester entstehenden Umwandlungsprodukte des Kohlenoxyd-diäthylacetals

Von **Helmuth Scheibler, Willy Beiser** und **Walter Krabbe**

(Eingegangen am 12. Januar 1932)

Im Anschluß an Untersuchungen über Ketenacetale[1]) ist vor einigen Jahren das Kohlenoxyd-diäthylacetal (Diäthoxy-methylen) aufgefunden worden.[2]) Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung, in der zwei einwertige Radikale an ein zweiwertiges Kohlenstoffatom gebunden sind, wurden bisher nur ungenau beschrieben, da die erhaltenen Mengen zu einer eingehenden Untersuchung nicht ausreichten. Es wurde daher versucht, neue Verfahren zur Darstellung von Kohlenoxyd-diäthylacetal aufzufinden, sowie die bisher bekannten, die vom Diäthoxy-essigsäure-äthylester und vom Ameisensäure-äthylester[3]) ausgingen, zu verbessern.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxy-essigester bei Zimmertemperatur wurde Kohlenoxyd-diäthylacetal nur in geringen Mengen und in noch nicht analysenreinem Zustande erhalten. Bei der Wiederholung des Versuches bei einer Reaktionstemperatur von 50—60° zeigte sich nun, daß die nach der Zersetzung mit Wasser erhaltenen neutralen Reaktionsprodukte ein starkes Reduktionsvermögen gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung besaßen, und zwar

[1]) H. Scheibler u. H. Ziegner, Ber. **55**, 789 (1922); H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nicolić, Ann. Chem. **458**, 21 (1927).

[2]) H. Scheibler, Ber. **59**, 1022 (1926); **60**, 554 (1927).

[3]) Vgl. IV. Mitteilung: H. Scheibler, Ber. **64**, 2914 (1931).

nicht nur die zum großen Teil aus Alkohol bestehende bei 78° siedende Fraktion, sondern auch der mit unverbrauchtem Diäthoxy-essigester übergehende höher siedende Anteil. Um die Ausbeute an diesen Reaktionsprodukten zu verbessern, wurden die Bedingungen der Kondensationsreaktion zwischen Diäthoxy-essigester und Natriumäthylat in verschiedener Weise modifiziert. So wurde die Temperatur gegenüber dem ersten Versuch bis auf 110° gesteigert und die niedrig siedenden Anteile beständig abgesaugt. Die Reaktion war von einer Kohlenoxydentwicklung begleitet. Beim Fraktionieren des Destillates ging zunächst Ameisensäureester als Vorlauf über, dann folgte die größtenteils aus Alkohol bestehende Hauptfraktion, die geringe Mengen von Kohlenoxyd-acetal enthielt. Äthylalkohol entsteht bei der Bildung des Ester-enolats:

$$(C_2H_5O)_2CH.COOC_2H_5 + C_2H_5ONa = (C_2H_5O)_2CH.C(OC_2H_5)_2ONa$$
$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2C{:}C(OC_2H_5)ONa + C_2H_5OH.$$

Auffallend war, daß bei Anwendung von überschüssigem Ester mehr Alkohol abgespalten wurde, als nach dieser Reaktionsgleichung aus Diäthoxyessigester bei der Umsetzung mit Natriumäthylat entstehen kann. Der Überschuß, der bis zu 50% der berechneten Menge betrug, ist auf eine Neubildung von Natriumäthylat zurückzuführen, die während der Reaktion eintritt. Diese sowie die erwähnte Kohlenoxydentwicklung lassen sich zwanglos durch eine weitere Spaltung des aus dem Ester-enolat zunächst entstandenen Natriumoxy-äthoxy-methylens $C^{II}(OC_2H_5)ONa$ (vgl. S. 134) erklären:

$$(C_2H_5O)_2C{:}C(OC_2H_5)ONa \longrightarrow C^{II}(OC_2H_5)_2 + C^{II}(OC_2H_5)ONa$$
$$C^{II}(OC_2H_5)ONa \longrightarrow CO + C_2H_5ONa^{1}).$$

Durch Einwirkung von Alkohol auf Natriumoxy-äthoxy-methylen kommt auch die Bildung des im Vorlauf enthaltenen Ameisensäure-äthylesters zustande.[1]) Das andere Spaltprodukt des Ester-enolats, das Kohlenoxyd-acetal $C^{II}(OC_2H_5)_2$ findet sich nur in geringer Menge neben Alkohol in der bei 78° siedenden Fraktion vor. Es ist hauptsächlich in Form von Kondensationsprodukten in den höher siedenden Anteilen enthalten.

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 131.

Der dunkelgefärbte Destillationsrückstand wurde entweder nach der Behandlung mit Wasser mit Äther extrahiert oder in ätherischer Lösung bzw. Suspension mit in Äther gelösten starken Säuren (Schwefelsäure, Ameisensäure) zersetzt. In jedem Falle enthielt die Lösung dann destillierbare Produkte, die sodaalkalische Permanganatlösung stark reduzierten. Nach einem hauptsächlich aus Alkohol bestehenden Vorlauf ließen sich zwei Fraktionen abtrennen, von denen die erste vom $Sdp._{18}$ 70—90° noch unveränderten Diäthoxyessigester enthielt. Die Isolierung des ungesättigt reagierenden Anteils wurde auf verschiedene Weise zu erreichen versucht, ohne daß es aber bisher möglich war, diese sehr empfindliche Verbindung in reinem Zustande zu fassen. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um Di-kohlenoxyd-tetraäthyl-acetal (Tetraäthoxy-äthylen, Diäthoxy-keten-diäthyl-acetal) $(C_2H_5O)_2C{:}C(OC_2H_5)_2$. Es ist jedoch gelungen, ein Anlagerungsprodukt von 1 Mol. Alkohol an diese Verbindung, den Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester $(C_2H_5O)_2CH.C(OC_2H_5)_3$ zu isolieren, der bei der Behandlung der Fraktion vom $Sdp._{18}$ 70—90° mit verdünnter wäßriger Lauge bei Zimmertemperatur allein übrigbleibt. Hierbei wird nicht nur Diäthoxyessigester verseift, wie durch einen Kontrollversuch festgestellt wurde, sondern auch das Tetraäthoxyäthylen erfährt eine Umwandlung, die sich durch das Ausbleiben der Permanganatreaktion zu erkennen gab. — Bei der Behandlung dieser Fraktion in ätherischer Lösung mit Natriumamid oder in alkoholischer Lösung mit Ammoniakgas konnte ebenfalls nicht Tetraäthoxyäthylen, sondern nur Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester isoliert werden. Wahrscheinlich reagiert nicht nur Diäthoxy-essigester mit alkoholischem Ammoniak unter Bildung des Amids, sondern es findet auch Anlagerung von Ammoniak an Tetraäthoxy-äthylen statt. Die hierbei entstehende Verbindung spaltet dann bei der Destillation Äthylamin ab unter Rückbildung von Diäthoxyessigester, der weiterhin in das Amid übergeführt wird.

$$(C_2H_5O)_2C{:}C(OC_2H_5)_2 + NH_3 \longrightarrow (C_2H_5O)_2CH.C(OC_2H_5)_2NH_2$$
$$\longrightarrow (C_2H_5O)_2CH.CO.OC_2H_5 + C_2H_5NH_2.$$

Es ergibt sich nun die Frage, ob die monomere oder die dimere Form des Kohlenoxyd-acetals, also das Diäthoxy-

methylen oder das Tetraäthoxy-äthylen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxyessigester zunächst entsteht. In Analogie mit der Bildung von Keten-diäthylacetal aus Essigester[1]) war früher das Tetraäthoxy-äthylen (Diäthoxyketen-diäthylacetal) als das ursprüngliche Reaktionsprodukt angesehen worden. Hierfür sprach weiterhin auch die Darstellung von Diphenoxy-keten-diäthylacetal (α,α-Diäthoxy-β,β-Diphenoxy-äthylen $(C_6H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$ aus Diphenoxy-essigsäure-äthylester. Dieses Acetal des Di-Kohlenoxyds erwies sich aber als beständig, sogar bei der verhältnismäßig hohen Destillationstemperatur (140—145°/0,8 mm).[2]) So ist nun auch festgestellt worden, daß Tetraäthoxyäthylen zusammen mit Diäthoxyessigester ohne Zersetzung unter normalem Druck destilliert werden kann, denn die Reduktionswirkung gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung erleidet auch nach mehrfacher Destillation keine Einbuße. Die Entstehung von Kohlenoxyd-diäthylacetal aus Di-kohlenoxyd-tetraäthylacetal durch spontane Zersetzung, wie dies früher angenommen worden war, ist also hiermit widerlegt. Beide Körper bilden sich vielmehr gleichzeitig nebeneinander durch verschiedene Reaktionsvorgänge oder Di-kohlenoxyd-tetraäthylacetal entsteht erst sekundär aus Kohlenoxyd-diäthylacetal unter dem katalytischen Einfluß von Natriumäthylat.

Für die direkte Bildung des monomeren Kohlenoxyd-diäthylacetals aus Diäthoxyessigester ergibt sich auf Grund der neuen Beobachtungen ein anderer Reaktionsverlauf, als er bisher angenommen worden war. Da die Bildung von Kohlenoxydacetal gleichzeitig mit der Abspaltung von Alkohol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxyessigester erfolgt, so ergibt sich, daß das Diäthoxy-essigester-enolat unbeständig ist und in Kohlenoxyd-diäthylacetal und Natrium-oxy-äthoxy-methylen gespalten wird:

$$(C_2H_5O)_2CH.COOC_2H_5 + C_2H_5ONa \longrightarrow (C_2H_5O)_2C:C(OC_2H_5)ONa + C_2H_5OH,$$

$$(C_2H_5O)_2C:C(OC_2H_5)ONa \longrightarrow C^{II}(OC_2H_5)_2 + C^{II}(OC_2H_5)ONa.$$

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 131.
[2]) H. Scheibler u. E. Baumann, Ber. 62, 2057 (1929).

Auch dieses ist bei der Reaktionstemperatur nicht beständig[1]); zum Teil wird es unter Bildung von Kohlenoxyd und Natriumäthylat (s. o.) gespalten, zum Teil geht es in hochmolekulare Kondensationsprodukte über.

Bei einem Derivat der Diäthoxy-essigsäure, dem Bis-(diäthoxy-acetyl)-azin, ist von A. Wohl und B. Mylo[2]) bereits eine Sprengung der Kohlenstoffkette unter Bildung von Ortho-ameisensäureester beobachtet worden. Diese erfolgt beim Erhitzen auf höhere Temperatur und beim Kochen der alkoholischen Lösung. Ortho-ameisensäureester entsteht hier wahrscheinlich durch Anlagerung von Alkohol an Kohlenoxydacetal in Abwesenheit eines alkalischen Kondensationsmittels.

Außer den zusammen mit unverbrauchtem Diäthoxy-essigester siedenden Substanzen wurden bei der Destillation der neutralen Reaktionsprodukte noch höher siedende Fraktionen erhalten, die sodaalkalische Permanganatlösung stark reduzierten und mit Phenylhydrazin ölige Hydrazone gaben. Besonders reichlich war eine Fraktion vom $Sdp._{18}$ 140—142°. Nach der Analyse handelt es sich um eine aus 1 Mol. Kohlenoxyd und 2 Mol. Kohlenoxyd-diäthylacetal zusammengesetzte Verbindung, die durch Anlagerung von Kohlenoxyd-acetal an Diäthoxyessigester-enolat und nachfolgende Zersetzung mit Wasser oder mit wasserfreien Säuren entstehen könnte:

$$\left.\begin{array}{l}(C_2H_5O)_2C{:}C(OC_2H_5)ONa\\ \quad + C^{II}(OC_2H_5)_2\end{array}\right\} \longrightarrow (C_2H_5O)_2C\!<\!\begin{array}{l}C(OC_2H_5)ONa\\ C(OC_2H_5)_2\end{array}$$

$$\xrightarrow{H_2O} (C_2H_5O)_2C\!<\!\begin{array}{l}CO\\ C(OC_2H_5)_2\end{array}.$$

Die weiteren hoch siedenden, neutralen und sauren Kondensationsprodukte, die sich in erheblicher Menge bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Diäthoxyessigester aus letzterem bilden, sind noch nicht untersucht worden.

Der Ersatz des Natriumäthylats durch Kaliumäthylat führte zu keiner wesentlichen Änderung des Kondensationsvorganges. Da bereits bei 60° starke Dunkelfärbung eintrat, so wurde diese Temperatur bei der Umsetzung nicht überschritten. Als das in Äther gelöste Reaktionsprodukt mit einer Lösung von konz. Schwefelsäure in Äther neutralisiert wurde, konnte bei der Destillation Ameisensäure nachgewiesen werden.

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 131. [2]) Ber. 45, 338 (1912).

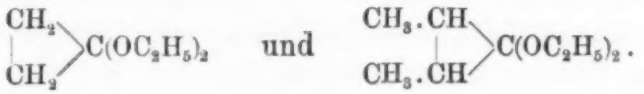
Andere Resultate wurden bei Verwendung von Magnesium- oder Aluminium-äthylat als Kondensationsmitteln erhalten. Zwar erfolgte der Eintritt der Reaktion, der sich durch die Bildung eines niedrig siedenden Destillates bemerkbar machte, bei wesentlich höherer Temperatur, als bei den Versuchen mit den Alkali-alkoholaten, nämlich erst bei 170—200°; doch färbte sich nun der Destillationsrückstand nicht dunkel. Auch bildete sich Kohlenoxyd nicht, und überhaupt keine gasförmigen Stoffe, ebenso wenig wurden hoch siedende, neutrale Kondensationsprodukte bei der weiteren Verarbeitung erhalten. Das während der Kondensation gewonnene Destillat ließ sich in zwei Fraktionen zerlegen, von denen die erste aus Alkohol und einer gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung ungesättigt reagierenden Verbindung, die zweite aus Diäthoxyessigester und Tetraäthoxyäthylen bestand. Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester bildete sich dagegen nicht. Im Rückstand blieben salzartige Kondensationsprodukte, die bei der Zerlegung mit Säuren ein nicht destillierbares Harz lieferten.

Ähnlich wie Magnesium- und Aluminium-äthylat reagieren die Magnesium-äthylat-halogenide, die entweder aus den Magnesium-halogenalkylen mit Alkohol oder durch Einwirkung von alkoholischen Halogenwasserstoffsäuren in berechneter Menge auf Magnesium dargestellt werden können.[1]) Bei einer Reaktionstemperatur, die 20—30° niedriger als bei den Versuchen mit Magnesium- und Aluminium-äthylat lag, trat Spaltung des Diäthoxyessigesters ein. Beim Fraktionieren des Destillates wurde ein aus Halogenalkylen bestehender Vorlauf erhalten. Weil das bei 38° siedende Äthylbromid schwieriger abgetrennt werden kann als Äthylchlorid vom Sdp. 12,5°, so ist die Verwendung von Magnesium-äthylatchlorid dem Bromid gegenüber vorzuziehen. Die weitaus größte Menge des Destillates ging beim Fraktionieren bei etwa 78° über und bestand aus Alkohol und stark ungesättigt reagierenden Verbindungen von charakteristischem Geruch. Um diese zu isolieren, wurde der Alkohol an Lithiumbromid gebunden, die flüchtigen Stoffe bei Zimmertemperatur mit

[1]) H. Meerwein u. R. Schmidt, Ann. Chem. 444, 236 (1925).

Wasserstoff übergetrieben und durch Kühlung mit flüssiger Luft wieder kondensiert. Es handelt sich nicht um eine einheitliche Verbindung, da kein konstanter Siedepunkt erhalten wurde; doch liegen wahrscheinlich nahe verwandte Stoffe vor, die einen höheren Kohlenstoffgehalt als Kohlenoxyd-acetal haben. Gegenüber Alkali sind sie unempfindlich, dagegen werden sie durch Mineralsäuren verseift; also ein Verhalten, das für Acetale charakteristisch ist. Die Entstehung solcher Stoffe kann man durch Wechselwirkung von Kohlenoxydacetal mit Äthylen bzw. Äthylidenresten erklären. Wie Terentieff[1]) beobachtete, spaltet Magnesiumäthylat bei 380 bis 410° Äthylidenreste ab, die durch Vereinigung mit Äthylalkohol zur Bildung von Butylalkohol Veranlassung geben.

Von Acetalen, die durch Vereinigung eines $C(OC_2H_5)_2$- und eines C_2H_4-Restes entstehen können, sind bekannt: Acrolein-acetal $CH_2{:}CH.CH(OC_2H_5)_2$ und Methyl-keten-acetal $CH_3.CH{:}C(OC_2H_5)_2$.[2]) — Es scheint sich hier aber um Verbindungen von anderen Eigenschaften zu handeln, vielleicht um Cyclopropan-derivate:



und

Die hier beschriebenen Versuche führten also noch nicht zu dem erstrebten Ziel: zur Isolierung von reinem Kohlenoxyd-diäthylacetal. Doch sind die zu überwindenden Schwierigkeiten, die durch die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung verursacht werden, nun erst richtig erkannt worden. Diese kommen namentlich in der Polymerisationsfähigkeit durch Alkalien neben der bereits bekannten Säureempfindlichkeit zum Ausdruck. Ferner spielt die Fähigkeit des Kohlenoxydacetals, Anlagerungsverbindungen zu bilden, eine große Rolle. Daher ist es auch noch nicht gelungen, eine Trennung von Äthylalkohol, der als Begleitstoff hauptsächlich in Frage kommt, durchzuführen.

[1]) Terentieff, Chem. Zentralbl. 1924 II, S. 2579; vgl. auch Nef, Ann. Chem. 298, 219, 228 (1897).

[2]) H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, Ann. Chem. 458, 37 (1927).

Beschreibung der Versuche

Einwirkung von Natrium-äthylat auf Diäthoxyessigester

1. Versuch. In eine Lösung von 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) in 50 ccm trockenem Äther wurden unter Kühlung 27 g alkoholfreies Natriumäthylat (0,4 Mol.) eingetragen, dann der Äther wieder aus dem mit Gummistopfen und Glashahn versehenen Rundkolben abgesaugt und das Reaktionsgefäß mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt. Nach dem Erkalten wurden in den evakuierten Raum 50 ccm Äther eingesaugt, nach dem Umschütteln der Äther verdampft und der Rückstand nochmals mehrere Stunden auf 50—60° erwärmt. Die gleiche Behandlung wurde dann noch zweimal wiederholt. Nun setzte man durch Einsaugen eine Lösung von 35,2 g Diäthoxyessigester in 50 ccm Äther zu, verdampfte das Lösungsmittel und ließ das Reaktionsgemisch verschlossen in dem evakuierten Kolben 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Nach Einsaugen von 50 ccm Äther wurde geöffnet, 25 g Eis zugefügt und die wäßrige Lösung im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Zur Bindung des Alkohols wurde die ätherische Lösung mit überschüssigem gepulvertem Chlorcalcium mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt und dann der Äther unter Verwendung einer Fraktionierkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde aus einem Kolonnenkolben destilliert: Fraktion a) bis 110° Badtemperatur wurde unter normalem Druck aufgefangen, der Rest wurde unter vermindertem Druck destilliert (Fraktion b).

Da Fraktion a noch Alkohol enthielt, so wurde diese in konz. ätherischer Lösung nochmals mit gepulvertem Chlorcalcium behandelt. Beim Destillieren gingen geringe Mengen von 50—65° und bei 78° siedender Destillate über.

Fraktion b siedete von 65—78°/12 mm. Um den in dieser Fraktion enthaltenen Diäthoxyessigester zu verseifen, wurde mit 3n-wäßriger Natronlauge 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dem Aussalzen mit Kaliumcarbonat wurde mehrfach ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Es wurden 0,7 g vom $Sdp._{12}$ 70° erhalten. Nach der Analyse liegt nicht Tetraäthoxyäthylen

sondern der aus dieser Verbindung durch Anlagerung von Alkohol entstandene Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester vor:

4,504 mg Subst.: 9,555 mg CO_2, 4,29 mg H_2O.

Diäthoxyessigester	(176,13)	Ber. C 54,50	H 9,16
Orthoester	(250,21)	„ 57,55	„ 10,47
Tetraäthoxyäthylen	(204,16)	„ 58,78	„ 9,87
		Gef. „ 57,86	„ 10,66

2. Versuch. Eine Lösung von 35,2 g Diäthoxyessigester in 100 ccm Äther wurde unter Kühlung allmählich mit 27 g Natriumäthylat versetzt. Nachdem durch häufiges Umschütteln völlige Lösung eingetreten war, wurde der Äther abgedampft und das Reaktionsgefäß mit einem absteigenden Kühler und zwei hintereinander geschalteten mit Eis-Kochsalzmischnng gekühlten Vorlagen verbunden. Unter beständigem Saugen mittels der Wasserstrahlluftpumpe wurde allmählich bis auf 110° Badtemperatur erwärmt und 10 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Schon während des Abdestillierens des Äthers und in stärkerem Maße bei der Temperaturerhöhung ließ sich die Abspaltung von Kohlenoxyd durch die Schwarzfärbung eines mit Palladiumchlorür getränkten Papierstreifens nachweisen. Das in der Vorlage aufgefangene Destillat I, dessen Gewicht 15 g betrug, wurde gesondert von dem im Reaktionsgefäß verbliebenen festen Rückstand II verarbeitet.

Destillat I wurde zur Bindung des Alkohols zunächst mit einer gesättigten wäßrigen Chlorcalciumlösung geschüttelt, ausgeäthert und nochmals mit festem Chlorcalcium behandelt. Aus der so erhaltenen festen Masse ließ sich nun nichts mehr mit Äther extrahieren.

Der Rückstand II wurde nach dem Erkalten mit einer Lösung von 20 g Diäthoxyessigester in 50 ccm Äther versetzt, am Rückflußkühler aufgekocht, der Äther im Vakuum verdunstet und verschlossen 15 Stunden aufbewahrt. Dann wurde mit Äther überschichtet und 25 g Eis zugegeben. Beim Umschütteln trat allmählich Lösung ein. Nach 15 stündigem Aufbewahren wurde im Apparat mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium behandelt und unter Verwendung einer Kolonne eingedampft. Bei der Destillation des Rückstandes zunächst unter normalem Druck bis 110° Bad-

temperatur wurde eine von 70—80° siedende Fraktion II a aufgefangen und der Rest unter 12 mm weiter destilliert (Fraktion II b). Fraktion II a wurde mit dem gleichen Volumen Äther verdünnt und mit überschüssigem gepulvertem Chlorcalcium mehrere Stunden geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb kein Rückstand. Das Chlorcalcium wurde mit Äther überschichtet und in der eben ausreichenden Menge Eis gelöst. Durch gründliche Extraktion mit Äther ließ sich eine geringe Menge eines von 78—80° siedenden Destillates von charakteristischem Geruche fassen, doch enthielt das Präparat immer noch Alkohol.

Die Fraktion IIb gab ein von 65—80°/12 mm siedendes Destillat IIb, 1 und einen Rückstand IIc. Das Destillat IIb, 1 wurde zur Verseifung des enthaltenen Diäthoxyessigesters mit 3n-wäßriger Natronlauge 8 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde mit Äther überschichtet, unter Kühlung mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, noch mehrmals mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert: $Sdp._{13,5}$ 70—71°. Das Destillat reduzierte stark sodaalkalische Permanganatlösung. Nach mehrmaliger Wiederholung der Behandlung mit 3n-Natronlauge unter Zusatz von 0,4 g Alkohol zur Vervollständigung der Verseifung wurde 2,7 g eines Destillates vom $Sdp._{13,5}$ 70 bis 71° erhalten (IIb, 2).

Der Rückstand IIc bildete nach dem Erkalten eine zähflüssige, dunkelbraun gefärbte Masse, die in Äther löslich war. Nach dem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser und Trocknen wurde nach einem kleinen von 70—80°/12 mm siedenden Vorlauf 3,0 g einer von 140—150°/12 mm siedenden Fraktion IIc, 1 erhalten, die starkes Reduktionsvermögen gegenüber Permanganatlösung und Fehlingscher Lösung besaß und mit Phenylhydrazin und Essigsäure ein braungefärbtes Öl gab. — Es blieb eine dunkelgefärbte Masse zurück, aus der sich flüssige Anteile nicht mehr abdestillieren ließen.

3. Versuch. In gleicher Weise wie Versuch 2 mit 35,2 g Diäthoxyessigester und 27 g Natriumäthylat ausgeführt, doch unterblieb (im Gegensatz zu Versuch 2) ein weiterer Zusatz von Ester. Destillat I wurde in gleicher Menge wie bei Versuch 2 erhalten. Die Ausbeute an einmal mit 3n-Natronlauge

behandeltem Destillat IIb, 2 vom $Sdp._{13,5}$ 70—75° betrug 4,5 g. Nach nochmaliger Behandlung wurden 3,6 g vom $Sdp._{13,5}$ 71 bis 72° wiedergewonnen. Ein Kontrollversuch mit Diäthoxyessigester zeigte, daß dieser schon nach kurzer Zeit beim Schütteln mit 3n-Natronlauge völlig verseift wurde; doch scheint auch Tetraäthoxyäthylen von der verdünnten Lauge allmählich angegriffen zu werden. Hierauf deuten die Werte der Kohlenwasserstoffbestimmungen hin, nach denen es sich um Gemische von Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester und Diäthoxyessigester (entstanden durch Abspaltung von Alkohol aus dem Anlagerungsprodukt von 1 Mol. H_2O an Tetraäthoxyäthylen) handelt:

Gef. C 55,40 H 10,72

und nach nochmaliger sehr verlustreicher Behandlung mit alkoholischer Kalilauge:

Gef. C 55,15 H 10,46

4. Versuch. In 70,4 g Diäthoxyessigester (0,4 Mol.) wurden unter Kühlung 13,6 g Natriumäthylat (0,2 Mol.) allmählich eingetragen und zunächst 3 Stunden auf 50—60° erwärmt. Als die Temperatur dann auf 80° gesteigert wurde, begann unter 30 mm Druck die Destillation des abgespaltenen Alkohols unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlenoxyd (Nachweis mit Palladiumchlorür). Nach 8stündiger Reaktionsdauer, zuletzt bei 110° Badtemperatur, blieb das Reaktionsprodukt nach dem Erkalten syrupös, während bei den früheren Versuchen mit überschüssigem Natriumäthylat eine feste Masse entstanden war.

Destillat I gab beim Fraktionieren aus einem Kolonnenkolben: Fraktion Ia: 1,5 g vom $Sdp._{760}$ 40—60°, die nach nochmaligem Fraktionieren von 55—57° siedete und Kaliumpermanganat sowie Quecksilberchloridlösung in Gegenwart von Natriumacetat stark reduzierte. Es handelt sich um Ameisensäureester. — Fraktion Ib: 14 g vom $Sdp._{760}$ 78—79° bestand aus Alkohol, der nur geringe Mengen von Kohlenoxydacetal enthielt, wie sich bei der Titration mit Kaliumpermanganat ergab (vgl. S. 150). Da nur eine der Hälfte des angewandten Diäthoxyessigesters äquivalente Menge Natriumäthylat zur Anwendung kam, so hätten eigentlich nur 9,2 g Alkohol abge-

spalten werden können. Wahrscheinlich ist im Laufe der Reaktion eine Neubildung von Natriumäthylat eingetreten, das sich mit weiteren Estermengen umgesetzt hat. — Fraktion Ic: 2,5 g vom Sdp.$_{12}$ 71—88° gehört zu Fraktion IIb, 1, mit der sie zusammen verarbeitet wurde.

Der Rückstand II wurde unter Äther mit wenig Eis versetzt und Kohlensäure eingeleitet. Nach dem Extrahieren mit Äther im Apparat wurden 20 g der Fraktion IIb, 1 vom Sdp.$_{12}$ 71 bis 88° erhalten, die zum großen Teil aus Diäthoxyessigester bestand. Um diesen zu verseifen, wurde mit der zur Verseifung von 20 g Ester erforderlichen Menge 4n-Kalilauge geschüttelt. Der wiedergewonnene, von Kalilauge nicht angegriffene Anteil wog 1,2 g (vgl. unten).

Bei weiterer Destillation wurde eine Fraktion IIc vom Sdp.$_{12}$ 120—150° erhalten, während gleichzeitig eine beträchtliche Kohlenoxydabspaltung stattfand. Der Rückstand bildete in der Kälte eine feste, schwarze Masse, die auf Zusatz von Kupferpulver beim Erhitzen auf 230° Badtemperatur unter normalem Druck ein von 75—80° übergehendes Destillat (hauptsächlich Alkohol) lieferte. — Fraktion IIc gab beim Erhitzen mit Kupferpulver unter normalem Druck gleichfalls ein niedrig siedendes Destillat im Gegensatz zu Fraktion IIb. Der in letzterer Fraktion enthaltene Diäthoxy-ortho-essigsäuretriäthylester läßt sich vielmehr auch in Gegenwart von Kupferpulver ohne Zersetzung unter normalem Druck destillieren (vgl. unten).

5. Versuch. In 70,4 g Diäthoxyessigester (0,4 Mol.) wurden 20,4 g Natriumäthylat (0,3 Mol.) unter Kühlung allmählich eingetragen. Die Untersuchung des Destillates gab ein mit Versuch 4 übereinstimmendes Resultat.

Der Rückstand II war in Äther löslich. Beim Einleiten von trocknem Kohlendioxyd trat keine Fällung ein; unverändertes Natriumäthylat war also nicht mehr vorhanden. Auf Zusatz von wenig Wasser unter beständigem Einleiten von Kohlendioxyd bildete sich eine feste Masse, von der die ätherische Lösung abgetrennt wurde. Letztere wurde mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung gewaschen und über entwässertem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen

des Äthers mittels Kolonne wurden nach zweimaligem Destillieren folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion IIa: 3 g, Sdp.$_{760}$ 70—80°
„ IIb: 10,5 g, Sdp.$_{18}$ 75—85°
„ IIc: 2,5 g, Sdp.$_{18}$ 140—142°.

Die Gewinnung des in Fraktion IIb (4. u. 5. Versuch) enthaltenen Tetraäthoxyäthylens wurde außer durch Verseifung mit wäßriger Kalilauge noch durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak und mit Natriumamid zu bewirken versucht:

10,5 g der Fraktion IIb (5. Versuch) wurden mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 15 Stunden bei Zimmertemperatur verschlossen aufbewahrt. Nach dem Verdampfen des Alkohols unter vermindertem Druck wurde der erhaltene Rückstand mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert, in dem das gebildete Diäthoxy-acetamid nur wenig löslich ist. Beim Destillieren wurden 4,2 g einer Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 88° erhalten, die nochmals mit alkoholischem Ammoniak behandelt wurden. Neben neugebildetem Diäthoxy-acetamid wurden noch 1,3 g der Fraktion vom Sdp.$_{12}$ 88° zurückgewonnen. Nach dem Ausbleiben der Reduktionswirkung handelt es sich bei diesem Produkt um Diäthoxy-orthoessigsäure-triäthylester.

Bevor die Einwirkung von Natriumamid auf die Fraktion IIb studiert wurde, mußte geprüft werden, in welcher Weise Diäthoxyessigester mit Natriumamid reagiert. — 5 g Ester (1 Mol.) wurden zu 2,2 g (2 Mol.) unter Äther zu einem feinen Pulver zerriebenen Natriumamid unter Rühren zugegeben und die Umsetzung bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung fortgesetzt. Die ätherische Lösung wurde von dem nicht in Reaktion getretenen Natriumamid und ausgefallenem Natriumäthylat abdekantiert und trocknes Kohlendioxyd unter Kühlung eingeleitet. Eine Abscheidung von äthylkohlensaurem Natrium wurde hierbei nicht beobachtet. Dann wurde eine ätherische Lösung von 2 g wasserfreier Ameisensäure zugegeben, vom ausfallenden Natriumformiat abfiltriert und das Filtrat mit einer konz. Kaliumbicarbonatlösung durchgeschüttelt. Die getrocknete ätherische Lösung hinterließ beim Eindampfen reines Diäthoxy-acetamid. — Es folgt aus diesem Versuch, daß Diäthoxyessigester durch überschüssiges Natriumamid nicht in

das Ester-enolat sondern in die Natriumverbindung des Diäthoxy-acetamids übergeführt wird.

1,2 g einer bereits mit wäßriger Kalilauge von der Hauptmenge des Esters befreiten Fraktion IIb wurden in Äther gelöst und zu 2 g in Äther suspendierten, fein gepulvertem Natriumamid allmählich zugegeben. Hierbei trat heftige Ammoniakentwicklung ein, die aber erst nach 15stündigem Rühren beendigt war. Dann wurde unter Kühlung Kohlendioxyd eingeleitet und filtriert. Die mit konz. Kaliumcarbonatlösung gewaschene ätherische Lösung gab nach dem Trocknen 0,3 g eines bei 75°/12 mm siedenden Destillates. Nach der Analyse handelt es sich um Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester.

4,621 mg Subst.: 9,680 mg CO_2, 4,49 mg H_2O.

$C_{12}H_{26}O_5$ (250,21)	Ber. C 57,55	H 10,47
	Gef. „ 57,13	„ 10,87

Der Diäthoxy-ortho-essigsäure-triäthylester siedet unter normalem Druck bei 170°. Auch bei mehrstündigem Erhitzen mit Kupferpulver auf 160° tritt keine Spaltung unter Bildung eines niedrig siedenden Destillates ein.

Fraktion IIc wurde analysiert:

5,321 mg Subst.: 11,060 mg CO_2, 4,36 mg H_2O.

$[C(OC_2H_5)_2]_2$ (204,16)	Ber. C 58,77	H 9,87
$[C(OC_2H_5)_2]_2.CO$ (232,16)	„ 56,86	„ 8,68
$[(C_2H_5O)_2C:CO]_2$ (260,16)	„ 55,36	„ 7,75
	Gef. „ 56,69	„ 9,17

(Vgl. Versuch 2, Fraktion IIc, 1).

Einwirkung von Kaliumäthylat auf Diäthoxyessigester

Zu 33,6 g Kaliumäthylat (0,4 Mol.), die aus Kaliumpulver frisch bereitet worden waren und sich in einem mit Gummistopfen und Hahn verschlossenen, evakuierten Rundkolben befanden, ließ man nach vorheriger Zugabe von Äther 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.), verdünnt mit dem gleichen Volumen Äther, allmählich unter Kühlung zufließen. Nach 15 stündigem Aufbewahren bei Zimmertemperatur wurde der Äther abgesaugt und dann 2 Stunden auf 40° im verschlossenen Gefäß erwärmt. Völlige Lösung des Kaliumäthylats erfolgte erst bei weiterem Erwärmen auf 60°, wobei aber bereits ziemlich starke Dunkel-

färbung des Reaktionsproduktes eintrat. Bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch noch 4 Stunden gehalten.

Um die bei der Zersetzung mit Wasser eintretende alkalische Reaktion zu vermeiden, gab man soviel Äther zu dem Reaktionsprodukt, bis völlige Lösung erfolgt war und fügte dann langsam unter Kühlung und Rühren eine Lösung von 19,6 g konz. Schwefelsäure (0,2 Mol.) in Äther hinzu. Nach dem Abdampfen des Äthers unter Verwendung einer Kolonne wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion: $Sdp._{18}$ 45°: 3 g; vom stechenden Geruch der Ameisensäure. Durch Schütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat in ätherischer Lösung ließ sich diese entfernen. Der Rest bestand im wesentlichen aus Alkohol.

2. Fraktion: $Sdp._{18}$ 65—68°: 3 g; entfärbte stark sodaalkalische Permanganatlösung, sowie eine Lösung von Brom in Chloroform. Zur Entfernung sauer reagierender Beimengungen wurde in ätherischer Lösung mit Kaliumcarbonat geschüttelt und dann nochmals destilliert: $Sdp._{18}$ 68—90°: 2 g; dann wurde mit Natriumamid in ätherischer Lösung behandelt, filtriert und mit einer ätherischen Lösung von wasserfreier Ameisensäure neutralisiert. Nach dem Schütteln mit gepulvertem Kaliumcarbonat und Abdampfen des Äthers ließ sich mit Petroläther eine geringe Menge eines Kaliumpermanganat stark reduzierenden Produktes extrahieren.

3. Fraktion: $Sdp._{18}$ 100°: 1,0 g; reagierte stark ungesättigt und bildete mit essigsaurem Phenylhydrazin ein zum Teil krystallisierendes, gelbgefärbtes Produkt.

Im Kolben blieb eine beträchtliche Menge eines dunkelgefärbten Rückstandes.

Einwirkung von Magnesiumäthylat auf Diäthoxyessigester

35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) wurden mit 11,4 g Magnesiumäthylat (0,1 Mol.), das durch Überleiten von Alkoholdämpfen über Magnesiumpulver bei 250—280° dargestellt worden war[1]), zunächst unter normalem Druck 5 Stunden auf 170—180° (Badtemperatur) erhitzt, wobei ein niedrig siedendes Destillat überging, das in mehreren gekühlten Vorlagen, die

[1]) Terentieff, a. a. O.

letzten mit flüssiger Luft, kondensiert wurde. Mittels eines angeschlossenen Azotometers wurde festgestellt, daß keine Gasentwicklung während der Reaktion stattfand. Nachdem noch mehrere Stunden mit der Wasserstrahlluftpumpe schwach gesaugt worden war, wurde zum Schluß unter 12 mm auf 210—220° erhitzt und so der Rest der destillierbaren Substanz übergetrieben. Der im Kolben zurückbleibende Rückstand war eine feste, poröse Masse, die sich leicht pulverisieren ließ. Das Destillat wurde fraktioniert:

1. Fraktion: $Sdp._{760}$ 70—78°: 10 g. — (Bei vollständiger Umsetzung des angewandten Esters sollten 9,2 g Alkohol erhalten werden.)

2. Fraktion: $Sdp._{15}$ 85—95°: 7,2 g; entfärbte sodaalkalische Permanganatlösung sehr stark. Um den vielleicht noch vorhandenen Ester zu entfernen, wurde nochmals mit 3 g Magnesiumäthylat 4 Stunden auf 170—180° erhitzt. Hierbei trat wieder Abspaltung von 1 g eines niedrig siedenden Destillates vom $Sdp._{760}$ 78—80° ein, das Quecksilberchlorid stark reduzierte. Beim weiteren Fraktionieren wurden 2,5 g vom $Sdp._{20}$ 85—95° erhalten, wovon die mittlere Fraktion vom $Sdp._{20}$ 93° nach nochmaligem Destillieren analysiert wurde.

4,975 mg Subst.: 10,35 mg CO_2, 4,17 mg H_2O.

$[C(OC_2H_5)_2]$	Ber. C 58,78	H 9,87
$(C_2H_5O)_2CH.COOC_2H_5$	„ „ 54,50	„ 9,16
	Gef. „ 56,74	„ 9,38

Es handelt sich also auch nach erneuter Behandlung mit Magnesiumäthylat um ein Gemisch von Tetraäthoxyäthylen und Diäthoxyessigester. Diese zweite Behandlung mit Magnesiumäthylat war mit einem erheblichen Verlust an destillierbaren Substanzen verbunden; mindestens die Hälfte blieb hierbei im Destillationsrückstand. Eine entsprechende Estermenge ging auch bei der ersten Behandlung mit Magnesiumäthylat verloren; aus 35,2 g Ester wurden 17,2 g Destillat erhalten, 18 g waren also in den nicht destillierbaren Rückstand übergegangen. — Dieser wurde mit Wasser versetzt, wobei er sich zum Teil löste. Beim Extrahieren des festen und des flüssigen Anteiles mit Äther ließen sich nur 0,3 g eines neutralen Produktes isolieren. Ferner wurden beim Ansäuern 3 g eines ätherlöslichen, harzartigen, nicht destillierbaren, sauren Produktes erhalten.

Einwirkung von Aluminiumäthylat auf Diäthoxyessigester

35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) wurden mit 16,2 g Aluminiumäthylat (0,1 Mol.) 6 Stunden auf 170° erhitzt. Zum Schlusse wurde die Badtemperatur bis auf 220° gesteigert und unter 12 mm abdestilliert. Das Destillat wurde fraktioniert:

1. Fraktion: $Sdp._{760}$ 65—78°: 3,4 g.
2. Fraktion: $Sdp._{18}$ 85—95°: 24,9 g.

Die zweite Fraktion wurde nochmals mit 10 g Aluminiumäthylat in gleicher Weise behandelt und gab dann ein Destillat, das bei der Fraktionierung lieferte:

1. Fraktion: $Sdp._{760}$ 65—78°: 11,8 g.
2. Fraktion: $Sdp._{18}$ 85—95°: 7,0 g.

Es waren also 6,1 g Verlust an destillierbaren Substanzen durch die zweite Behandlung mit Aluminiumäthylat eingetreten. Beide Fraktionen entfärbten stark sodaalkalische Permanganatlösung und die erste Fraktion reagierte auch mit Quecksilberchlorid in erheblicher Menge.

Die bei der zweifachen Behandlung mit 26,2 g Aluminiumäthylat erhaltenen Rückstände wurden in der Reibschale unter Äther pulverisiert und mit 10 g wasserfreier Ameisensäure am Rückflußkühler gekocht. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterblieben 3 g eines zähen, lackartigen, nicht destillierbaren Produktes.

Einwirkung von Magnesium-äthylat-bromid auf Diäthoxyessigester

59,5 g Magnesium-äthylat-bromid (0,4 Mol.) wurden dargestellt durch Zersetzung von Äthylmagnesiumbromid (aus 9,7 g Magnesium und 60 g Äthylbromid erhalten) mit 100 g Alkohol beim mehrstündigen Kochen. Der im Überschuß verwandte Alkohol wurde durch Absaugen mit der Wasserstrahlluftpumpe bei 150—160° Badtemperatur entfernt. Zu der so erhaltenen glasigen Masse gab man dann 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) Da beim mehrstündigen Erhitzen bis auf 190° kein Destillat überging, so wurde 5 Stunden unter 18 mm Druck bei einer Badtemperatur von 120—140° und dann noch 6 Stunden bei 160—200° erhitzt. Zum Auffangen des hierbei erhaltenen Destillates dienten zwei hintereinander geschaltete

Vorlagen, von denen man die erste mit Eis und Kochsalz, die zweite mit flüssiger Luft kühlte. Beim Fraktionieren wurden erhalten:

1. Fraktion: $Sdp._{760}$ 35—45°: 13,5 g; in Wasser unlöslich, bestand aus Äthylbromid, wie bei einer mit Äther verdünnten Probe durch die mit angeätztem Magnesium sofort eintretende Bildung von Äthylmagnesiumbromid nachgewiesen wurde (Bromreaktion mit Silbernitrat nach der Zersetzung mit Wasser).

2. Fraktion: $Sdp._{760}$ 55—78°, Hauptanteil 75—78°: 16,5 g; reduzierte stark sodaalkalische Permanganatlösung. Die Trennung der in dieser Fraktion enthaltenen ungesättigt reagierenden Verbindung vom Alkohol wurde mit Äthylmagnesiumbromid, das in Isoamyläther als Lösungsmittel dargestellt worden war, zu erreichen versucht. Nach mehrstündigem Erwärmen am Rückflußkühler wurde unter normalem Druck bis zum beginnenden Sieden des Isoamyläthers abdestilliert und das Destillat dann fraktioniert. Hierbei wurden nur 2 g an niedrig siedendem Destillat erhalten, das zur Entfernung von Äthylbromid mit angeätztem Magnesium behandelt wurde. Nach mehrmaliger Destillation gingen 1,5 g über, die ein wesentlich stärkeres Reduktionsvermögen als vor der Behandlung mit Äthylmagnesiumbromid zeigten. Mit Natrium trat Reaktion unter Gasentwicklung und Braunfärbung ein.

Einwirkung von Magnesium-äthylat-chlorid auf Diäthoxyessigester

Das Magnesium-äthylat-chlorid wurde entweder aus Äthylmagnesiumchlorid durch Umsetzung mit Alkohol oder nach H. Meerwein u. R. Schmidt[1]) durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Magnesium dargestellt. Im letzteren Falle wurden etwa 10% Chlorwasserstoff weniger angewandt, als zur Bildung von $Mg(OC_2H_5)Cl$ erforderlich waren, so daß das Präparat noch überschüssiges Magnesiumäthylat, aber sicher kein Magnesiumchlorid enthielt. — Das zu dem Versuch verwandte Präparat wurde aus 5 g Magnesiumspänen und 150 ccm alkoholischer Salzsäure, die 13,5 g HCl enthielt, dargestellt. Der überschüssige Alkohol wurde zunächst unter normalem

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 136.

Druck, dann unter 15 mm bei 145—150° Badtemperatur abdestilliert. Das Gewicht betrug 22,5 g statt der für 0,2 Mol. (20,1 g) berechneten Menge. Das Präparat enthielt also noch 2,4 g Alkohol. Hierzu gab man 17,6 g Diäthoxyessigester (0,1 Mol.), gelöst in etwa der vierfachen Menge Äther. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels wurde im Ölbad erhitzt, wobei im Verlaufe von 6 Stunden bei 175—180° Badtemperatur ein niedrig siedendes Destillat überging. Beim Fraktionieren wurden neben Äthylchlorid 4,5 g einer bei 78° siedenden Fraktion erhalten; höher siedende Anteile waren nur in geringer Menge vorhanden. Die Gewichtsabnahme des festen Rückstandes betrug 10,1 g; es waren also 5,6 g gasförmiger oder niedrig siedender Produkte (im wesentlichen Äthylchlorid) entstanden. — Der in der Reibschale zu einem feinen Pulver verriebene Rückstand wurde nochmals nach dem Vermischen mit 11,2 g $Mg(OC_2H_5)Cl$ zunächst auf 180° erhitzt, wobei wieder ein Destillat überging. Dann wurde während 5 Stunden evakuiert und das Destillat mit flüssiger Luft gekühlt. Nach dem Fraktionieren wurden neben Äthylchlorid nochmals 4,7 g der Fraktion vom $Sdp._{760}$ 78° erhalten. Die gesamte Gewichtsabnahme des Rückstandes betrug 19,8 g. Da im ganzen 9,2 g der Fraktion vom $Sdp._{760}$ 78° erhalten wurden, so sind 10,6 g gasförmiger oder niedrig siedender Produkte entstanden.

Neben Alkohol enthielt die bei 78° siedende Fraktion einen sodaalkalische Permanganatlösung stark reduzierenden Körper, der dieser Fraktion einen charakteristischen Geruch erteilte. Um diese Verbindung zu isolieren, wurden zwei Versuche ausgeführt, wofür man die Destillate mehrerer Ansätze vereinigte.

1. Versuch. 15 g Destillat wurden in etwa 50 ccm Äther gelöst, 3 g Chinolin hinzugefügt und unter Eiskühlung allmählich Phosphorpentoxyd in überschüssiger Menge eingetragen. Nach mehrstündigem Schütteln wurde die Lösung abgegossen und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Nach dem Konzentrieren mittels einer hohen Kolonne wurde aus einem Kolonnenkolben fraktioniert: 1. Fraktion: $Sdp._{760}$ 50—70°: 1,5 g; 2. Fraktion: $Sdp._{760}$ 70—80°: 4,5 g. Diese letztere Fraktion wurde nochmals in ätherischer Lösung in Gegenwart von Chinolin mit Phosphorpentoxyd behandelt. Bei der Destillation

wurden 2 g Destillat vom Sdp. 76—80° erhalten, und hiervon eine mittlere Fraktion analysiert. Aus den gefundenen Werten: 55,05% C und 12,58% H ergibt sich, daß das Präparat noch Alkohol enthielt (s. u.).

2. Versuch. Zu 34 g Destillat wurden 3 g Chinolin gegeben und 21 g geschmolzenes Lithiumbromid allmählich eingetragen, das vollständig in Lösung ging. Nach 12stündigem Stehen wurde durch die in einem mit Skala versehenen zylinderförmigen Gefäß befindliche Lösung getrockneter Wasserstoff durchgeleitet und der Gasstrom dann durch ein mit Kühlschlange versehenes, in flüssiger Luft befindliches Gefäß geführt. Hierbei ging vornehmlich die ungesättigt reagierende Verbindung über, während die Hauptmenge des Alkohols vom Lithiumbromid zurückgehalten wurde. Um den Fortschritt der eingetretenen Trennung zu verfolgen, wurde die Destillation in bestimmten Abständen unterbrochen, und die übergegangene Flüssigkeit auf ihr Reduktionsvermögen gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung geprüft. Hierzu wurden jedesmal 0,05 g Substanz in etwa 5 ccm 10prozent. Sodalösung eingetragen und ein paar Tropfen konz. Bariumchloridlösung zugesetzt. Beim Zufließenlassen von n/10-Kaliumpermanganatlösung setzte sich nun der Mangandioxydniederschlag sofort mit Bariumcarbonat zusammen ab, so daß der Eintritt der Rosafärbung bei geringem Permanganatüberschuß leicht zu erkennen war. Das Ausgangsmaterial verbrauchte 1,0 ccm n/10-Permanganatlösung. Zunächst wurde die Destillation bei einer Badtemperatur von 70° durchgeführt. Nachdem 15 g Destillat übergegangen waren, die einen durchschnittlichen Verbrauch von 2,4 ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung hatten (die ersten Anteile 6,0 ccm), ging bei weiterer Destillation mit dem Alkohol keine reduzierende Substanz mehr über. Zum Destillat wurden wieder 6 g Lithiumbromid und 1,5 g Chinolin gegeben und nochmals im Wasserstoffstrom, jetzt aber bei 20° destilliert. Es wurden im Verlaufe von etwa 8 Stunden 3,5 g Destillat erhalten, die 10,3 ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung auf 0,05 g Substanz verbrauchten. Nach nochmaliger Behandlung des Destillates mit 3 g Lithiumbromid und 1 g Chinolin wurden 1,7 g bei der Destillation im Wasserstoffstrom erhalten; doch wurden hier die weniger flüchtigen Anteile nicht vollständig

übergetrieben. Das Destillat hatte einen unscharfen Siedepunkt: 1. Fraktion: Sdp.$_{760}$ 30 — 50°: 0,3 g; (wahrscheinlich Äthylchlorid und Äthyläther) gab keine Permanganatreduktion. 2. Fraktion: Sdp.$_{760}$ 50 — 100°: 0,7 g; verbrauchte 14,0 ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung auf 0,05 g Substanz. 3. Fraktion: Siedepunkt 100—125°: 0,4 g; verbrauchte 23,3 ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung auf 0,05 g Substanz. Die Mittelfraktion wurde nochmals destilliert und die von 60 — 90° siedende Fraktion analysiert.

5,202 mg Subst.: 12,575 mg CO_2, 5,02 mg H_2O.

$C(OC_2H_5)_2, C_2H_4$ (130,11)	Ber. C 64,56	H 10,84
$C(OC_2H_5)_2, 2C_2H_4$ (158,14)	„ 68,29	„ 11,47
	Gef. „ 65,93	„ 10,80

Als Beimengung kommt eine sauerstoffreichere Substanz, vielleicht Di-butyläther (C 73,77, H 13,94) oder Äthyl-butyläther (C 70,51, H 13,82) in Betracht. Butylalkohol bildet sich beim Erhitzen von Magnesiumäthylat.[1])

Die lithiumbromidhaltige Lösung wurde unter 15 mm Druck bei allmählicher Steigerung der Badtemperatur bis auf 200° erhitzt und das Destillat fraktioniert, um vom Chinolin zu trennen. Die bis 78° siedenden Anteile wurden mit Äther verdünnt und mit überschüssigem Magnesium-äthylat-chlorid geschüttelt. Hierbei wurde die Gesamtmenge gebunden, denn die filtrierte ätherische Lösung enthielt keine höher siedenden Anteile mehr. Der bei 150° unter vermindertem Druck vom Magnesium-äthylat-chlorid abdestillierte Alkohol erwies sich bei der Prüfung mit sodaalkalischer Permanganatlösung als frei von reduzierenden Anteilen.

Gemeinsame Einwirkung von Magnesium-äthylat-chlorid und Aluminiumäthylat auf Diäthoxyessigester

31,4 g Magnesium-äthylat-chlorid (0,3 Mol.) und 32,4 g Aluminiumäthylat (0,2 Mol.) wurden gemischt und hierzu 35,2 g Diäthoxyessigester (0,2 Mol.) gegeben. Es wurde zunächst unter normalem Druck auf 170—180° erhitzt, dann allmählich mit der Wasserstrahlluftpumpe evakuiert und das Destillat in zwei Vorlagen aufgefangen, von denen die erste mit Eis und die

[1]) Terentieff, a. a. O.

zweite mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die Badtemperatur wurde im Laufe von 6 Stunden bis auf 240° gesteigert. Es waren alsdann 29,3 g Destillat übergegangen, während die Gewichtsabnahme im Destillationskolben 32 g betrug. Der feste Rückstand wurde gepulvert und nochmals mit 20 g Aluminiumäthylat durchmischt. Nach weiterem 6stündigem Erhitzen unter den gleichen Bedingungen wurden 10,6 g Destillat erhalten, während der Rückstand um 16 g abgenommen hatte. Beim Fraktionieren der Destillate ging bis 25° eine Fraktion über, die hauptsächlich aus Äthylchlorid bestand, von 35—78° destillierten nur 2 g, die mit der nächsten Fraktion vereinigt wurden. Erhebliche Mengen von Äthyläther können also nicht gebildet worden sein. Bei 78°/760 mm gingen im ganzen 21,6 g über, der Rest: 6,5 g siedete von 80—100°/30 mm. Da die Gesamtmenge der beim Fraktionieren erhaltenen Destillate 30,1 g betrug und die Gewichtsabnahme im Destillationskolben während der Versuche 48 g ausmachte, so sind etwa 18 g gasförmiger oder niedrig siedender Produkte, die im wesentlichen aus Äthylchlorid bestanden, gebildet worden.

Die Verarbeitung der Fraktion vom $Sdp._{760}$ 78°, wurde in ähnlicher Weise wie bei dem vorausgehenden Versuch durchgeführt. Der Verbrauch an n/10-$KMnO_4$-Lösung betrug auf 0,05 g Substanz bei dem während der ersten 6stündigen Behandlung erhaltenen Destillat 1,2 ccm, bei dem während der zweiten 6stündigen Behandlung erhaltenen Destillat 0,8 ccm. Nach nochmaliger Destillation im Wasserstoffstrom unter Zusatz von 30 g Lithiumbromid und 4 g Diäthylanilin wurden 1,5 g Destillat erhalten (auf 0,05 g Substanz Verbrauch von 8,7 ccm n/10-$KMnO_4$-Lösung). Durch nochmalige Behandlung konnte das Reduktionsvermögen nicht weiter gesteigert werden. Bei der Destillation wurden erhalten: 0,6 g vom $Sdp._{760}$ 35—69° und 0,9 g vom $Sdp._{760}$ 69—100°. Der bei nochmaliger Destillation von 95 bis 100°/760 mm siedende Anteil wurde analysiert.

5,040 mg Subst.: 12,660 mg CO_2, 5,47 mg H_2O.

$C(OH_2H_5)_2, 2C_2H_4$ (158,14)	Ber. C 68,29	H 11,47
	Gef. „ 68,51	„ 12,15

Die Fraktion vom $Sdp._{30}$ 80—100° (6,5 g) wurde zu einem Gemisch von 3,5 g Magnesium-äthylat-chlorid und 4 g Aluminium-

äthylat gegeben und auf 180°, zum Schluß bis auf 230° erhitzt, wobei nachher evakuiert wurde. Es gingen 3,6 g Destillat über, wovon 2,9 g bei 78°/760 mm siedeten. Beim nochmaligen Destillieren des Rückstandes wurde ein Destillat vom Siedepunkt 120°/760 mm erhalten, das analysiert wurde:

4,790 mg Subst.: 11,270 mg CO_2, 5,14 mg H_2O.

$C(OC_2H_5)_2$, C_2H_4 (130,11)	Ber. C 64,56	H 10,84
	Gef. „ 64,17	„ 12,01

Die bei der Einwirkung von Magnesiumäthylat-chlorid auf Diäthoxy-essigester entstehenden niedrig siedenden, eigentümlich riechenden Substanzen haben außer ihrem starken Reduktionsvermögen gegenüber sodaalkalischer Permanganatlösung noch folgende Eigenschaften: Sie sind schwer löslich in Wasser und unempfindlich gegenüber Alkalien; durch Mineralsäuren werden sie dagegen beim Erwärmen verseift, wobei Lösung erfolgt und der Geruch verschwindet. Bei starker Säurekonzentration tritt außerdem noch Verharzung unter Dunkelfärbung ein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (VII):

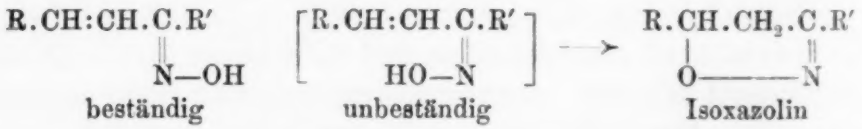
Über ungesättigte Ketoxime (III)

Von **K. v. Auwers** und **H. Brink**

(Eingegangen 19. Januar 1932)

Bei einer Untersuchung[1]) über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Benzal-acetophenon und dessen p'-Methoxy- und p'-Äthoxyderivat hatte sich herausgestellt, daß dabei in saurer Lösung Oxime jener Ketone, in alkalischer Lösung aber statt ihrer die isomeren Isoxazoline entstehen. Die Ausdehnung dieser Arbeit auf die fünf anderen in einem Benzolkern methoxylierten Benzal-acetophenone hat zu einem ähnlichen Ergebnis geführt; nur fand man, daß in einzelnen Fällen die Bildung der Isoxazoline auch in saurer Lösung stattfinden kann.[2])

Auf Grund jener Beobachtungen nahm man an, daß die Isoxazoline aus unbeständigen *syn*[3]) - Oximen hervorgehen, während die erhaltenen Oxime der *anti*-Reihe angehören.



Auffallend war, daß sich zwar die α- und β-Bromderivate der Oxime durch Laugen leicht in Isoxazole überführen ließen, bei den Stammoximen aber selbst bei dauerndem Kochen

[1]) Auwers, Ber. **62**, 1320 (1929); Auwers u. M. Seyfried, Ann. Chem. **484**, 178 (1930).

[2]) Hierüber wird an anderer Stelle berichtet.

[3]) „*syn*" und „*anti*" bezieht sich auf die Lage des Hydroxyls zur Äthylenbindung.

mit Alkalien der Ringschluß ausblieb. Dagegen kann er durch konz. Schwefelsäure bewirkt werden, jedoch, wie die neuen Versuche lehrten, keineswegs regelmäßig.

Um diese Verhältnisse aufzuklären, haben wir das

Oxim des Dibenzal-acetons,

$C_6H_5.CH{:}CH.C(:N.OH).CH{:}CH.C_6H_5$

etwas näher untersucht, da bei diesem Körper die Möglichkeit, daß *anti*-Lage des Hydroxyls es nicht zum Ringschluß kommen läßt, wegfällt.

Gegen Laugen erwies sich diese Verbindung, die zuerst von Minunni[1]) dargestellt worden ist, vollständig widerstandsfähig, denn sie konnte einen Tag lang mit verdünnter oder konz. Natronlauge gekocht werden, ohne sich zu verändern.

Man könnte dies darauf zurückführen, daß wegen der Symmetrie des Moleküls das Hydroxyl weder nach der einen noch der anderen Seite abgelenkt wird und darum nicht in Beziehung zu einem der doppelt gebundenen Kohlenstoffpaare treten könne. Mit diesem Erklärungsversuch steht jedoch das Verhalten des Oxims gegen konz. Schwefelsäure nicht im Einklang. Schon Minunni stellte fest, daß diese Säure bereits in der Kälte das Oxim in eine isomere Substanz vom Schmelzpunkt 110—111° verwandelt, und vermutete in ihr ein Isoxazolin. Für die Richtigkeit dieser Annahme spricht, daß der Körper, wie wir fanden, weder von kochenden Säuren noch Laugen angegriffen wird und Fehlingsche Lösung nicht reduziert.

Um einen strengen Beweis für die Natur der Verbindung zu erbringen, versuchte man sie zur 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure zu oxydieren. Bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat entstand nur Benzoesäure, dagegen gewann man bei der Einwirkung von Chromsäure neben jener Säure auch das erwartete Isoxazolderivat. Die Säure schmolz bei der in der Literatur[2]) angegebenen Temperatur von 162°; ihre Identität wurde überdies durch Mischprobe mit einem nach Angeli dargestellten Präparat erwiesen.

[1]) Gazz. chim. ital. 27, II, 268 (1897); 29, II, 394 (1899).
[2]) Angeli, Gazz. chim. ital. 22, II, 23 (1892).

Der Körper vom Schmp. 110—111°, dessen Struktur Angeli seinerzeit nicht eindeutig bestimmen konnte, ist darnach das 3-[β-Phenyl-vinyl]-5-phenyl-isoxazolin. Er ist isomer mit dem von Ciusa und Terni[1]) dargestellten 3-Phenyl-5-styryl-isoxazolin vom Schmp. 124°. Von den zugehörigen Isoxazolen war das 3-Phenyl-5-styryl-derivat ebenfalls durch die genannten italienischen Forscher gewonnen worden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 138°. Auch Ryan und Dumba[2]) haben, wie Terni[3]) feststellte, diesen Körper, nicht das Isomere, in Händen gehabt. Das 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol wurde von uns aus dem Dibromid $C_6H_5.CH:CH.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$ durch Einwirkung von Hydroxylamin und Natronlauge erhalten. Es schmilzt bei 144—146°.

Der Unterschied in dem Verhalten des Dibenzal-acetonoxims und anderer ungesättigter Ketoxime gegen Laugen und konz. Schwefelsäure wird vermutlich darauf beruhen, daß die Säure sich im Gegensatz zur Lauge an die Äthylenbindung anzulagern vermag und dann aus dem Zwischenprodukt wieder abgespaltet wird:

$$\begin{array}{l} R.CH\text{—}CH_2\text{—}C.R' \\ \quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \quad O.SO_3H \quad HO.N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R.CH.CH_2.C.R' \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ \quad O\text{———}N \end{array} .$$

Diese Art des Ringschlusses wird wesentlich leichter erfolgen als eine solche, zu der direkte Vereinigung des Hydroxyls mit der ungesättigten Kette erforderlich ist; man braucht nur an die glatte Bildung von Isoxazolen aus den sehr unbeständigen oder gar nicht isolierbaren Monoximen der 1,3-Diketone,

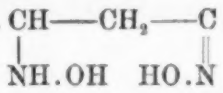
$$\begin{array}{l} R.C:CH.C.R' \\ \quad | \qquad\quad \| \\ \quad OH \quad HO.N \end{array} ,$$

zu denken.

Auch die Tatsache, daß zwar die fertigen Oxime der ungesättigten Ketone durch Laugen nicht in Isoxazoline verwandelt werden, diese Körper dagegen entstehen, wenn man auf die Ketone Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken läßt,

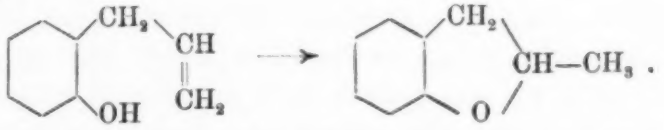
[1]) Gazz. chim. ital. 42, I, 442 (1912).
[2]) Chem. Zentralbl. 1913, II, S. 2039.
[3]) Gazz. chim. ital. 49, I, 171 (1919).

beruht möglicherweise darauf, daß in letzterem Fall zunächst Anlagerungsprodukte vom Schema

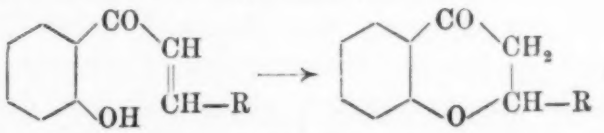


entstehen, die dann unter Verlust von Hydroxylamin in Isoxazoline übergehen. Die fertigen Oxime scheinen dagegen nach den bisherigen Beobachtungen zur Bildung derartiger Additionsprodukte nicht befähigt zu sein, und bleiben daher unverändert. Diese Verhältnisse müssen jedoch noch genauer untersucht werden, da die Umsetzung von ungesättigten Ketonen mit Hydroxylamin in sehr komplizierter Weise verlaufen kann.[1])

Besonders sei noch darauf hingewiesen, daß derartige Ringschlüsse in manchen Fällen durch so geringe Mengen gewisser Stoffe hervorgerufen werden können, daß bei ihnen Anlagerungsreaktionen irgendwelcher Art kaum in Frage kommen, sondern es sich wahrscheinlich um katalytische Wirkungen handelt. So sind z. B. o-Allylphenole gegen Laugen beständig, werden aber durch saure Katalysatoren in Cumarane verwandelt[2]):



Umgekehrt genügt eine Spur Alkali, damit sich das Oxim des Phenylpropiolaldehyds zum Phenyl-isoxazol isomerisiert, und ebenso gehen manche, den Allyl-phenolen analog gebaute, ungesättigte Ketone unter dem Einfluß kleiner Mengen von Laugen in Chromanone über[3]):



Jedoch findet diese Umlagerung nicht regelmäßig statt.[4])

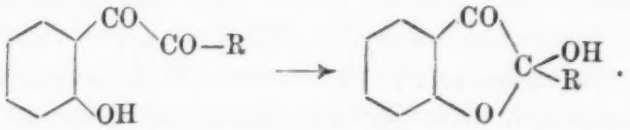
[1]) Fleck, Inaug.-Diss. Leipzig, 1903; vgl. auch Blatt, Am. Soc. 53, 1133 (1931); Blatt u. Stone jr., Am. Soc. 53, 4134 (1931).

[2]) Claisen u. Eisleb, Ann. chem. 401, 26 (1913).

[3]) Auwers, Ann. Chem. 421, 16 (1920).

[4]) Simonis u. Danischewski, Ber. 59, 2914 (1926); vgl. dazu Auwers u. Risse, Ber. 64, 2216 (1931).

Auch in anderen Fällen kann die Neigung zum Ringschluß bei Gliedern der gleichen Körpergruppe je nach ihrer Zusammensetzung verschieden sein; z. B. findet der Übergang



statt, wenn R ein Alkyl ist, unterbleibt aber bei R = Phenyl.[1])

Praktisch ergibt sich aus diesen Darlegungen der Schluß, daß die nach den bisherigen Versuchen anscheinend bestehende Unmöglichkeit, ein Oxim von der Form R:CH:CH.C(:N.OH).R' durch Alkali in ein Isoxazolin zu verwandeln, kein Argument gegen die Annahme einer *syn*-Konfiguration bildet.

Im Anschluß an die Untersuchung des Dibenzal-acetonoxims beschäftigten wir uns mit den Oximen des einfachen

Benzal-acetons und seiner α-Halogen-derivate

In saurer wie in alkalischer Lösung entsteht aus dem Stammketon das bereits bekannte Oxim vom Schmp. 116°. Arbeitet man nach dem zweiten Verfahren, so ist bereits das Rohprodukt recht rein; im anderen Falle muß es mehrfach umkrystallisiert werden, jedoch ließ sich die gleichzeitige Bildung eines Isomeren nicht nachweisen. Gegen kochende Laugen ist das Oxim ebenso beständig wie die Oxime vom Typus des Benzal-acetophenon-oxims. Dagegen läßt es sich durch Chlorwasserstoff in ein Isomeres umwandeln, das jedoch noch nicht in reinem Zustand erhalten werden konnte. Einiges über Darstellung und Eigenschaften dieses Oxims ist aus dem experimentellen Teil zu ersehen; die nähere Untersuchung dieser Verbindung ist im Gange. Charakteristisch für das neue Oxim ist seine große Empfindlichkeit gegen Alkalien, durch die es in das bekannte Isomere zurückverwandelt wird.

Das Benzoylderivat des alten Oxims schmilzt bei 145° bis 147°; der Schmelzpunkt vom neuen Benzoat wurde bei 94—96° gefunden, doch muß dieser Befund noch nachgeprüft werden. Es ist in Petroläther erheblich löslicher als das alte.

[1]) Auwers, Ber. 47, 3297 (1914); 53, 2276 (1920).

Da die salzsauren Salze mancher Oxime bei höherer Temperatur in die raumisomeren Formen übergehen, versuchte man, das Salz des bekannten Oxims in dieser Weise umzulagern, jedoch ohne Erfolg, denn die Substanz blieb entweder unverändert oder verkohlte. Ebenso waren Versuche, das Benzal-acetophenon-oxim in Äther, Alkohol, Eisessig oder Benzol durch Chlorwasserstoff in das Salz eines Isomeren überzuführen, vergeblich.

Die Beckmannsche Umlagerung des alten Oxims führte zum Acetyl-β-amino-styrol $C_6H_5.CH:CH.NH.COCH_3$ das bei 105—106° schmilzt. Als man das nicht ganz reine isomere Oxim mit Phosphorpentachlorid behandelte, erhielt man ein Rohprodukt, das bei der Verseifung durch Schwefelsäure Zimtsäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin lieferte, also ein Gemisch von der eben genannten Verbindung mit Zimtsäure-methylamid war.

Über die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die beiden Oxime wird später berichtet werden.

Läßt man auf Benzal-α-chlor-aceton Hydroxylamin in saurer Lösung einwirken, so erhält man ein bereits von C. Goldschmidt[1]) — auf anderem Wege — dargestelltes Oxim vom Schmp. 132—133°. Man kann diesen Körper stunden- und tagelang in alkoholischer Lösung mit Natriumacetat kochen, ohne daß er wesentlich angegriffen wird. Auch gegen Laugen ist er verhältnismäßig widerstandsfähig, denn er entsteht neben 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (Schmp. 68°) aus Benzal-aceton-dichlorid und Hydroxylamin in alkalischer Lösung, selbst wenn man einen ziemlichen Überschuß von Lauge anwendet. Bei stärkerer Einwirkung von Alkali geht jedoch das Oxim glatt in das Isoxazol über.

Bei der Beckmannschen Umlagerung bildet sich zunächst eine chlorhaltige ölige Substanz, die beim Stehen an der Luft Salzsäure entwickelt und dabei in einen festen Körper übergeht, der in reinem Zustand bei 129—130° schmilzt. Aus den Spaltprodukten, die bei seiner Verseifung auftraten, ging hervor, daß er das Phenylacetyl-acetyl-amin war. Der Weg zu diesem Produkt wird durch die Formeln

[1]) Ber. 28, 1532 (1895).

$$C_6H_5.CH:CCl.NH.COCH_3 \longrightarrow C_6H_5.CH:C(OH).NH.COCH_3$$
$$\rightleftarrows C_6H_5.CH_2.CO.NH.COCH_3$$

bezeichnet, wobei die Frage offen bleiben mag, ob das Zwischenprodukt durch direkten Austausch des Chlors gegen Hydroxyl entsteht, oder ob das chlorhaltige Umlagerungsprodukt zunächst Salzsäure abspaltet und sich dann 1 Mol. Wasser anlagert.

Kalte konz. Schwefelsäure wirkt auf das Oxim nicht ein; auch in der Wärme verliert es nur sehr langsam Chlorwasserstoff, ohne in ein Isoxazolin überzugehen.

Die Versuche mit dem Benzal-α-brom-aceton verliefen ganz ähnlich. Auch sein Oxim, das bei 130—131° schmilzt, liefert bei der Beckmannschen Umlagerung ein unbeständiges, halogenhaltiges Produkt, das sich an der Luft in Phenylacetyl-acetyl-amin verwandelt. Auch besitzt das Oxim eine ähnliche Widerstandsfähigkeit gegen konz. Schwefelsäure. Jedoch wird es von Natriumacetat in der Hitze und von Laugen in der Kälte erheblich leichter angegriffen als das Chlorderivat. Vergleichende Versuche über die Geschwindigkeit der Halogenwasserstoffabspaltung aus den beiden halogenierten Ketonen und ihren Oximen konnten nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit durchgeführt werden, ließen aber klar erkennen, daß die Ketone in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Kalilauge rascher zersetzt werden.

Stimmt man Meisenheimers Theorie der Beckmannschen Umlagerung zu, so sind die Oxime sowohl des Benzal-acetons selber wie seiner α-Halogenderivate *anti*-Verbindungen. Die Oxime der halogenfreien Benzal-acetophenone und des Benzal-acetons besäßen danach entgegengesetzte, die Oxime der in α-Stellung halogenierten Verbindungen dagegen gleiche Konfiguration.

$$C_6H_5.CH:CH.C.C_6H_4.R \qquad C_6H_5.CH:CH.C.CH_3$$
$$\quad\quad\quad

das Acetonderivat bei gleicher Behandlung in anderer Weise reagiert.[1]) Vorausgesetzt wird dabei, daß die Anlagerung von Brom nicht mit einer Konfigurationsänderung verbunden ist.

Gegen die Formeln der halogenhaltigen Oxime spricht, daß diese Substanzen bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali mehr oder weniger leicht in Isoxazole übergehen. Hierbei müßte man also einen Übergang des Hydroxyls von der *anti*- in die *syn*-Lage annehmen.

Eine Entscheidung ist somit zur Zeit noch nicht möglich.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit sollen u. a. auch die Oxime von Benzal-acetonen mit Kernsubstituenten untersucht werden, da bei ihnen, ähnlich wie bei den entsprechenden Acetophenon-derivaten, charakteristische Unterschiede in der Fähigkeit zur Isoxazolinbildung zu bestehen scheinen. So liefert beispielsweise nach einer soeben erschienenen Mitteilung von Rupe, Collin und Schmiderer[2]) das p-Dimethylamino-derivat des Benzal-acetons in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin leicht ein Isoxazolin, während aus dem Stammketon unter den gleichen Bedingungen ein beständiges Oxim entsteht.

Für die von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft gewährte Unterstützung sagen wir ergebenst Dank.

Experimenteller Teil

1. Derivate des Dibenzal-acetons[3])

Das nach der Vorschrift von Minunni (a. a. O.) dargestellte Oxim schmolz, wie angegeben, bei 142—144°, sein Benzoat bei 109—112°, während Minunni den scharfen Schmp. 111,5—112° fand. Als das Oxim einmal mit 2n-Natronlauge, das andere Mal mit 20 prozent. Lauge 1 Tag lang gekocht wurde, blieb es unverändert.

Die Beckmannsche Umlagerung, zu der man, wie in allen anderen Fällen, Phosphorpentachlorid benutzte, lieferte

[1]) Die Untersuchung dieser Umsetzung ist noch nicht abgeschlossen.

[2]) Helv. **14**, 1340 (1931).

[3]) Für die Darstellung dieses Ketons fanden wir am besten das von Straus u. Caspari [Ber. **40**, 2698, Anm. 4 (1907)] angegebene Verfahren.

eine Verbindung, die aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 213° krystallisierte. Leicht löslich in Benzol und Aceton, mäßig in Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Benzin.

0,1032 g Subst.: 5,25 ccm N (15°, 743 mm).

$C_{17}H_{15}ON$ Ber. N 5,6 Gef. N 5,7

Beim Kochen der Substanz mit 25 prozent. Schwefelsäure entstanden Zimtsäure und Ammoniak. Daneben machte sich Phenyl-acetaldehyd durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar, doch gelang es nicht, den Aldehyd als p-Nitrophenylhydrazon nachzuweisen. Aus der Natur der Spaltprodukte geht hervor, daß das Umlagerungsprodukt das Styrylamid der Zimtsäure war.

Um das aus dem Oxim in kalter konz. Schwefelsäure entstehende 5-Phenyl-3-[β-phenyl-vinyl]-isoxazolin vom Schmp. 110—111° in die 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure überzuführen, ließ man zu einer essigsauren Lösung des Stoffes bei Wasserbadtemperatur so lange ein Chromsäure–Eisessig-Gemisch zutropfen, bis die rote Farbe bestehen blieb, destillierte darauf die Essigsäure ab, gab in Wasser und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Beim Durchschütteln des ätherischen Auszuges mit 2n-Sodalösung schied sich eine geringe Menge eines schwer löslichen Natriumsalzes ab; aus dem Filtrat fiel beim Ansäuern Benzoesäure aus. Beim Verreiben jenes Salzes mit Mineralsäure erhielt man eine Säure, die roh bei 154—156° schmolz. Um sie von einem Rest beigemengter Benzoesäure zu befreien, erwärmte man sie längere Zeit auf dem Wasserbad, wobei die Benzoesäure sich allmählich verflüchtigte, und der Schmelzpunkt bis auf 162° — unscharf — stieg. Eine Mischung mit einem Präparat reiner 5-Phenyl-isoxazol-3-carbonsäure, das man nach Angeli[1]) aus Benzoyl-brenztraubensäureester durch Einwirkung von Hydroxylamin und Verseifung des entstandenen Esters gewonnen hatte, schmolz gleichfalls bei 162°.

Versuche, das Isoxazolin durch vorsichtige Oxydation in das entsprechende Isoxazol zu verwandeln, hatten keinen Erfolg. Um diesen Körper auf anderem Wege zu erhalten,

[1]) Ber. 23, 2159 (1890).

schlämmte man Dibenzal-aceton-dibromid[1]) (5 g) in Alkohol auf und fügte dann eine Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1,75 g = 2 Mol.-Gew.) und Ätzkali (4,25 g = 6 Mol.-Gew.) in wenig Wasser hinzu. Unter Braunfärbung und starker Erwärmung der Flüssigkeit ging das Dibromid in Lösung; die bald sich ausscheidenden Krystalle wurden nach einigen Stunden abfiltriert. Beim Verreiben mit Wasser blieb ein halogenfreier, alkaliunlöslicher Körper zurück, der nach einmaligem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin konstant bei 144° schmolz. Die Ausbeute war gut.

Dieselbe Verbindung gewann man, wenn man das Dibromid zunächst durch Kochen mit Natriumacetat in das α-Brom-dibenzal-aceton[2]) — Schmp. 66° — überführte und auf dieses Hydroxylamin und Alkali in gleicher Weise einwirken ließ.

Nach Analogien darf der Körper als das 3-Styryl-5-phenyl-isoxazol betrachtet werden. Weiße Nadeln aus Alkohol oder Schwerbenzin. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Alkohol, schwer in Benzin.

0,1239 g Subst.: 0,3752 g CO_2, 0,0596 g H_2O. — 0,1088 g Subst.: 5,7 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{17}H_{13}ON$	Ber.	C 82,5	H 5,3	N 5,7
	Gef.	„ 82,6	„ 5,4	„ 5,9

Groebel[1]) erhielt aus dem Dibromid des Dibenzal-acetons und alkoholischer Kalilauge einen von ihm nicht scharf charakterisierten Körper, den er als das Diketon $C_6H_5.CO.CH_2.CO.CH{:}CH.C_6H_5$ ansah, und aus diesem durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin weiter eine Verbindung vom Schmelzpunkt 126—127°, die nach ihm möglicherweise das isomere 3-Phenyl-5-styryl-isoxazol war. Ob diese Ansicht zutrifft, ist noch nachzuprüfen.

2. Derivate des Benzal-acetons

Kocht man Benzal-aceton in einer mit 1 Tropfen konz. Salzsäure versetzten absolut-alkoholischen Lösung einige Stunden mit überschüssigem salzsauren Hydroxylamin, so entsteht

[1]) Groebel, Ber. 36, 1498 (1903).
[2]) Hellthaler, Ann. Chem. 406, 158 (1914).

das bekannte, bei 116° schmelzende Oxim des Ketons, doch wird dieser Schmelzpunkt meist erst nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol erreicht. Führt man dagegen die Oximierung in alkalischer Lösung durch, so pflegt das Rohprodukt schon nahezu rein zu sein.

Nach der Auffindung des isomeren Oxims prüfte man genauer, ob etwa in saurer Lösung beide Oxime nebeneinander entständen. Man benzoylierte zu diesem Zweck das Rohprodukt und zog die entstandene Substanz mehrfach mit heißem Petroläther aus. Ungelöst blieb das in diesem Mittel schwer lösliche Benzoat des alten Oxims; aus dem geringen Rückstand, der beim Eindunsten des Filtrates hinterblieb, ließ sich kein einheitlicher Körper gewinnen. Ein isomeres Oxim kann also, wenn überhaupt, nur in ganz untergeordnetem Maß entstanden sein.

Das Benzoyl-derivat des gewöhnlichen Benzal-acetons schmilzt bei 145—147°, krystallisiert in feinen Nädelchen und ist in Methyl- und Äthyl-alkohol ziemlich leicht, in Benzol schwer löslich.

0,1021 g Subst.: 4,9 ccm N (19°, 760 mm).[1])

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,5

Bei der Verseifung entstand reines Oxim vom Schmelzpunkt 116°. Kochte man dieses mit 8- oder 20prozent. Natronlauge einen Tag lang, so gewann man es unverändert zurück.

Bei der Beckmannschen Umlagerung des Oxims erhielt man als Rohprodukt eine zähe, bräunliche Masse, die man auf Ton abpreßte und mit Benzol wusch. Es blieb eine weiße Substanz zurück, die aus Benzol in feinen, weißen Blättchen krystallisierte und bei 105—106° schmolz. Sehr leicht löslich in Methyl- und Äthyl-alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Benzin und Petroläther.

0,1548 g Subst.: 0,4178 g CO_2, 0,1004 g H_2O. — 0,1076 g Subst.: 0,2920 g CO_2. — 0,0578 g Subst.: 4,4 ccm N (15°, 744 mm).

$C_{10}H_{11}ON$	Ber. C 74,5	H 6,9	N 8,7
	Gef. „ 73,6, 74,0	„ 7,2	„ 8,7

[1]) Analyse von Herrn Dr. H. Müller.

Seiner Entstehung und Zusammensetzung nach konnte der Körper Zimtsäure-methylamid oder Acetyl-styryl-amin, $C_6H_5.CH:CH.NH.CO.CH_3$, sein. Erstere Verbindung schmilzt bei 115°; der Schmelzpunkt eines Gemisches von ihr und der fraglichen Substanz lag weit unter 100°. So mußte das Umlagerungsprodukt das Styrylamin-derivat sein.

Um dies zu beweisen, wiederholte man den Umlagerungsversuch und kochte das Rohprodukt einige Stunden mit 25 prozent. Schwefelsäure. Wider Erwarten blieb dabei ein Teil der Substanz unverseift, denn als man Wasserdampf durch die Flüssigkeit leitete, ging ein Öl über, das bald zu weißen Blättchen vom Schmp. 104—106° erstarrte. Da das Filtrat stark nach Phenylacetaldehyd roch, schüttelte man es nach dem Neutralisieren mit Äther aus, doch ließ sich der Aldehyd nicht in Substanz nachweisen. Die wäßrige Lösung wurde zur Trockne verdampft. Durch Verreiben mit Kaliumbisulfat und durch die Kakodylprobe wurde in ihr Essigsäure festgestellt. Nach Beendigung der Wasserdampfdestillation machte man den Kolbenrückstand alkalisch und behandelte abermals mit Wasserdampf, neutralisierte das Destillat mit Salzsäure und dampfte ein. Beim Auskochen der Salzmasse mit absolutem Alkohol blieb Salmiak zurück, wie mit Platinchlorid und durch die Geruchprobe auf Ammoniak erwiesen wurde. Das Filtrat hinterließ einen Rückstand, den man zur Identifizierung mit p-Nitrobenzoylchlorid im Ölbad auf 180—190° erhitzte. Das entstandene Produkt war wegen seines Schmelzpunktes, der bei 144—146° lag, und seiner sonstigen Eigenschaften sicher nicht das Methylamid der p-Nitrobenzoesäure. Ob in ihm das p-Nitrobenzoylderivat des β-Styrylamins vorlag, konnte nicht festgestellt werden, da die Substanzmenge nicht zu einer Analyse reichte, und ein Versuch zur Synthese eines Vergleichspräparates mißglückte. An indifferenten Spaltungsprodukten erhielt man eine winzige Menge eines Öls, das nach Phenylacetaldehyd roch; es gelang auch ein p-Nitrophenylhydrazon der Substanz zu gewinnen, doch reichte die Menge nicht aus, um das Präparat durch mehrfaches Umkrystallisieren auf einen konstanten Schmelzpunkt zu bringen.

Wenn auch die Ergebnisse der Verseifung kaum einen Zweifel an der Natur des Umlagerungsproduktes ließen, schien

dennoch ein weiterer Beweis für sie durch eine Synthese erwünscht. Nach einigen Vorversuchen ließ man ein Gemisch äquimolekularer Mengen von β-Acetoxy-styrol, $C_6H_5.CH.CH.O.COCH_3$, und Acetamid 3 Stunden unter Rückfluß sieden und fraktionierte dann das entstandene bräunliche, zähe Öl im Vakuum. Nach einem geringen Vorlauf, der aus Essigsäure bestand, ging unter 15 mm Druck bei 200—205° ein farbloses Öl über, das bald erstarrte. Man nahm die Substanz zunächst in Benzol auf, spritzte mit Petroläther aus und krystallisierte schließlich aus Benzol um. So erhielt man weiße Blättchen, die für sich und gemischt mit dem durch Umlagerung gewonnenen Präparat bei 104—105° schmolzen.

Noch einfacher läßt sich, wie wir später fanden, das Acetyl-β-styryl-amin darstellen, wenn man in gleicher Weise Phenylacetaldehyd und Acetamid aufeinander einwirken läßt. Bei der Rektifikation des Reaktionsproduktes unter 15 mm Druck fing man eine Fraktion von 195—200° auf und eine zweite von 200—205°. Diese erstarrte bald und erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der bekannte Körper vom Schmelzpunkt 105—106°. Aus der ersten ließ sich durch starkes Abkühlen noch eine geringe Menge derselben Substanz gewinnen; das übrige war ein stickstoffreies Öl.

Durch konz. Schwefelsäure wurde bei Vorversuchen mit kleinen Mengen das Benzal-aceton-oxim bei Zimmertemperatur nicht wesentlich verändert, bei Wasserbadwärme in Hydroxylamin und Keton gespaltet. Nach Versuchen in größerem Maßstab, die noch im Gang sind, scheinen jedoch kleine Mengen eines Isoxazolins gebildet zu werden.

Löst man Benzal-aceton-oxim in Äther, Eisessig oder Benzol und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich ein salzsaures Salz aus, das bei 140—145° schmilzt und beim Verreiben mit Sodalösung das ursprüngliche Oxim zurückliefert. Als man aber eine alkoholische Lösung des Oxims mit Chlorwasserstoff sättigte, ging das anfangs ausgefallene Salz wieder in Lösung.[1]) Man ließ 24 Stunden unter Verschluß stehen, dunstete dann im Vakuum ein

[1]) Arbeitet man in verdünnterer Lösung, so findet keine Ausscheidung statt.

und erhielt auf diese Weise ein Salz, das bei 157—160° schmolz. Beim Verreiben mit Sodalösung entstand ein Oxim, das unscharf zwischen 78° und 95° schmolz. Nochmalige Behandlung mit Salzsäure in Alkohol änderte nichts. Man benzoylierte darauf die Substanz, zog im Soxhlet-Apparat aus dem Reaktionsprodukt mit Petroläther den leichter löslichen Bestandteil aus, dunstete ein und krystallisierte den Rückstand aus dem gleichen Mittel um. Das Benzoylderivat schied sich in feinen, weißen Nadeln aus und schmolz bei 94—96° nicht ganz klar zusammen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwerer in Benzin und Petroläther.

0,0672 g Subst.: 3,1 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N$ Ber. N 5,3 Gef. N 5,2

Verrieb man derartige Produkte mit verdünnter Natronlauge, so erhielt man Präparate des neuen Benzal-acetonoxims, die unscharf schmolzen, beispielsweise bei 75—88° oder 98—102°, also wechselnde Mengen des bekannten Oxims enthielten. Weiße Blättchen aus verdünntem Alkohol; im allgemeinen leicht löslich, mäßig in Benzin, schwer in Petroläther. Die Untersuchung dieser Verbindung wird fortgesetzt.

0,1334 g Subst.: 10,3 ccm N (18°, 743 mm).

$C_{10}H_{11}ON$ Ber. N 8,7 Gef. N 8,7

Bei der Beckmannschen Umlagerung lieferten derartige Gemische Produkte, bei deren Spaltung durch kochende Schwefelsäure, Zimtsäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, während sich das Auftreten von Phenylacetaldehyd wieder nur durch den Geruch kundgab.

Als das salzsaure Salz des alten Oxims im Chlorwasserstoffstrom längere Zeit auf 120—125° erhitzt wurde, verkohlte es plötzlich. Man erwärmte darauf bei einem zweiten Versuch nur auf 115—118° und stellte von Stunde zu Stunde durch Verreiben mit Sodalösung fest, ob eine Umlagerung eingetreten sei. Doch selbst nach 12stündigem Erhitzen erhielt man noch das ursprüngliche Oxim zurück.

3. Derivate des Benzal-α-chlor-acetons

Als das nach C. Goldschmidt[1]) dargestellte Benzalaceton-dichlorid vom Schmp. 93° in saurer Lösung mit Hydroxylamin behandelt wurde, bildete sich eine zähe Schmiere, aus der kein einheitlicher Körper herausgearbeitet werden konnte.

5 g Dichlorid schlämmte man in Alkohol auf und fügte 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 6 Mol.-Gew. Ätznatron — beide in wenig Wasser gelöst — hinzu. Unter Erwärmung und Braunfärbung löste sich das Dichlorid auf; dann begann bald die Abscheidung von Kochsalz. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit saugte man ab, ließ den größten Teil des Alkohols im Vakuum bei Zimmertemperatur verdampfen und versetzte mit Wasser. Es fielen feine, weiße Blättchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 64° schmolzen und mit einem Präparat von 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol, das aus Benzoylaceton hergestellt worden war, keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Das Filtrat vom Isoxazol ließ beim Ansäuern feine, lange, weiße Nadeln ausfallen, die man erst aus verdünntem Alkohol und dann aus Benzin umkrystallisierte. Der Körper, das Benzal-α-chloraceton-oxim, schmolz, in Übereinstimmung mit Goldschmidts Angabe, bei 132—133°.

Bei einem zweiten Versuch wandte man nur $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin an und bemaß die Menge der Natronlauge so, daß nach Neutralisation der aus dem Salz und dem Keton abzuspaltenden Säure noch $^1/_{10}$ Mol.-Gew. übrig bleiben mußte. Da am nächsten Tag die Umsetzung noch nicht vollendet war, gab man noch $^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 1 Mol.-Gew. Ätznatron zu. Später goß man in viel Wasser und schüttelte so lange mit 2n-Natronlauge, bis von dem ausgeschiedenen Öl nichts mehr in Lösung ging. Zurückblieb nur eine geringe Menge des genannten Isoxazols, aus dem Filtrat wurde in guter Ausbeute das einfach gechlorte Oxim gewonnen.

Zur Darstellung des Benzal-α-chlor-acetons schlämmte man das Dichlorid in Alkohol auf, gab die $2^1/_2$ fach molekulare

[1]) Ber. 28, 1532 (1895).

Menge wasserfreies Natriumacetat hinzu, kochte 2 Stunden unter Rückfluß, destillierte den Alkohol ab, gab in Wasser und nahm das Reaktionsprodukt in Äther auf. Bei der Rektifikation ging das Keton als schwach gelb gefärbtes Öl bei 140° unter 11 mm Druck über.

0,1906 g Subst.: 0,1540 g AgCl.

$C_{10}H_9OCl$ Ber. Cl 19,6 Gef. Cl 20,0

$d_4^{17,7} = 1,1893$. — $n_\alpha = 1,59720$, $n_{He} = 1,60665$, $n_\beta = 1,63254$ bei 17,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_9O''Cl\digamma_4$ (180,53)	48,83	49,19	1,17
Gef.	51,73	52,40	2,46
EM	+2,90	+3,21	+1,29
$E\Sigma$	+1,60	+1,78	+110 %

Die entsprechenden Werte für die Stammsubstanz sind:

$E\Sigma$	+2,62	+2,81	+118 %[1])

Man steht auch hier wieder vor der oft beobachteten Erscheinung, daß ein Chloratom als störender Substituent die Exaltation des Brechungsvermögens kräftig herabsetzt, die des Zerstreuungsvermögens aber kaum verändert.

Als man das gechlorte Keton in der gleichen Weise wie das Benzal-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin behandelte, entstand in guter Ausbeute ein völlig in 2n-Natronlauge lösliches Produkt, das sich als das bekannte Oxim vom Schmp. 133° erwies.

Versuche, bei denen das Oxim in absolutem Alkohol mit Natriumacetat gekocht wurde, lieferten es ganz — nach 1 Tag — oder fast — nach $1^1/_2$ Tagen — unverändert zurück. Im zweiten Fall waren 0,6 % des Chlors herausgenommen worden. Das zugehörige Keton verlor bei gleicher Behandlung in $1^1/_2$ Tagen 3,1 % seines Chlors.

Die Beckmannsche Umlagerung führte zu einem zähen, gelben Öl, das ständig Salzsäure abspaltete. Nach längerem Stehen an der Luft hörte die Gasentwicklung auf, und die Substanz war fest geworden. Man verrieb sie vorsichtig mit eiskaltem Methylalkohol und krystallisierte sie zweimal aus Benzin vom Sdp. 120° um. Feine, weiße, verfilzte Nadeln vom

[1]) Ber. 45, 2766 (1912).

Schmp. 129—130°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Benzol, schwerer in Benzin und Petroläther.

0,1424 g Subst.: 0,3544 g CO_2, 0,0816 g H_2O. — 0,1194 g Subst.: 8,4 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N$	Ber:	C 67,8	H 6,3	N 7,9
	Gef.	„ 67,8	„ 6,4	„ 8,0

Verrieb man den Körper mit alkoholischer Natronlauge, so trat bereits in der Kälte der Geruch nach Ammoniak auf. Außerdem wurden als Endprodukte der Verseifung, die wie beim entsprechenden Bromderivat (vgl. unten) durchgeführt wurde, Essigsäure — durch die Kakodylprobe — und Phenylessigsäure — in Substanz — nachgewiesen. Demnach war die Verbindung (129—130°) das Phenylacetyl-acetylamin.

Von konz. Schwefelsäure wurde das Oxim in der Kälte nicht angegriffen. Erwärmte man die Lösung auf dem Wasserbad, so entwickelte sich ein wenig Chlorwasserstoff, doch wurde nach einem Tage fast die ganze Menge des Oxims zurückgewonnen.

4. Derivate des Benzal-α-brom-acetons

Zu einer Lösung von Benzal-aceton in Schwefelkohlenstoff gab man unter Eiskühlung die berechnete Menge Brom im gleichen Mittel und ließ dann verdunsten. Das Dibromid[1] — Schmp. 124—125° — blieb fast rein zurück und wurde daher gleich durch Kochen in Alkohol mit Natriumacetat in das Benzal-α-brom-aceton verwandelt. Der Körper ist bereits von Ruhemann und Watson[2] aus dem Dibromid mit alkoholischer Kalilauge dargestellt, jedoch nicht rein erhalten worden. Auch fassen ihn die Autoren irrtümlich als β-Bromderivat auf.[3] Das reine Keton ist ein gelbliches Öl, das unter 11 mm Druck bei 152° siedet. Ruhemann und Watson fanden damit übereinstimmend $Sdp._{10}$ 150—151°.

---

[1] Claisen u. Claparède, Ber. 14, 2462 (1881).

[2] Soc. 85, 464 (1904).

[3] Als solches ist die Verbindung auch im Beilstein, 4. Aufl., 7, 367 verzeichnet.

0,1383 g Subst.: 0,1154 g AgBr.

$C_{10}H_9OBr$ Ber. Br 35,5 Gef. Br 35,5

$d_4^{18,6} = 1{,}4432$. — $n_\alpha = 1{,}61991$, $n_{He} = 1{,}62983$, $n_\beta = 1{,}65686$, $n_\gamma = 1{,}68501$ bei 18,6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_9O''Br\lceil_4$ (224,99)	51,58	51,96	1,26	2,02
Gef.	54,76	55,46	2,58	4,49
EM	+3,18	+3,50	+1,32	+2,47
$E\Sigma$	+1,41	+1,56	+105 %	+122 %

Die Überschüsse in der Refraktion sind erwartungsgemäß durch das Bromatom etwas stärker vermindert als durch Chlor; die Dispersion ist wiederum nur wenig geändert.

Die Oximierung des Ketons in saurer Lösung wurde in üblicher Weise durchgeführt. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schieden sich im Laufe von 12 Stunden reichlich Krystalle aus, die man nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen zweimal aus Benzin vom Sdp. 70—80° umkrystallisierte. Das Benzal-α-brom-aceton-oxim bildet derbe, weiße Nadeln und schmilzt bei 130—131°, also ungefähr bei derselben Temperatur wie das Chlorderivat. Bei Gemischen beider Substanzen beobachtet man keine Schmelzpunktserniedrigung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Benzin, unlöslich in Petroläther.

0,1262 g Subst.: 6,7 ccm N (16°, 761 mm).

$C_{10}H_{10}ONBr$ Ber. N 5,8 Gef. N 6,2

Das Rohprodukt der Beckmannschen Umlagerung war ein bromhaltiges, zähes, gelbes Öl, das ziemlich rasch Bromwasserstoff abspaltete und dabei fest wurde. Man konnte aus dem Produkt etwas Phenylacetyl-acetyl-amin in nicht ganz reinem Zustand isolieren.

Zur Verseifung kochte man die Hauptmenge 1 Stunde mit 25prozent. Schwefelsäure, leitete dann Wasserdampf durch das Gemisch, bis keine Säure mehr überging, neutralisierte das Destillat mit Natronlauge und verdampfte zur Trockne. Durch Verreiben mit Kaliumbisulfat sowie durch die Kakodylprobe wurde Essigsäure nachgewiesen. Man versetzte darauf das Salzgemisch mit überschüssiger Mineralsäure und zog mit Äther aus. Der Rückstand nach dem Verdunsten

des Äthers erwies sich durch seinen Schmelzpunkt — 75° — und die Mischprobe als Phenylessigsäure. Darauf machte man den Kolbeninhalt alkalisch, behandelte wiederum mit Wasserdampf und fing das Destillat in Salzsäure auf. Nach dem Eindampfen des Destillates blieb ein Salz zurück, das mit Chlorplatinwasserstoffsäure die charakteristischen gelben Oktaeder ihres Ammoniumsalzes lieferte. Die Isonitrilprobe mit dem Rückstand fiel negativ aus. Durch Verreiben mit eiskaltem Methylalkohol ließ sich eine geringe Menge einer halogenfreien, stickstoffhaltigen Substanz ausziehen, die unscharf bei 110° schmolz und sich bei der Gesamtanalyse als nicht ganz reines Phenylacetyl-acetyl-amin erwies.

Als man das Oxim in absolutem Alkohol mit Natriumacetat kochte, hatten sich nach einem Tag etwa 30%, nach $1^1/_2$ Tagen etwa 44% zersetzt. Dagegen wurden unter gleichen Versuchsbedingungen aus dem gebromten Keton binnen $1^1/_2$ Tagen nur 15% seines Broms herausgenommen.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

Über die Nitrierung des p-Isobutyl-phenols

Von **O. H. Schaaf**

(Eingegangen am 26. Januar 1932)

Die ersten Versuche, das p-Isobutyl-phenol zu nitrieren, liegen schon weit zurück. A. Liebmann[1]) versuchte bereits in den 80er Jahren des vorigen Jahrhunderts diese Nitrierung, konnte jedoch keine Nitroprodukte fassen. Studer[2]) gelang dann die Darstellung eines Dinitro-p-isobutyl-phenols. Außerdem liegt eine englische Arbeit[3]) aus jener Zeit vor, in der die Nitrierung des p-Isobutyl-phenol-äthers versucht worden war, jedoch ohne positiven Erfolg. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sind nicht bekannt.

Auf Anregung von Prof. Dr. Elbs nahm ich deshalb die Nitrierungsversuche des p-Isobutyl-phenols wieder auf.

Beschreibung der Versuche

Das p-Isobutyl-phenol wurde nach Liebmann[4]) durch Einwirkung von Isobutylalkohol auf Phenol bei Gegenwart von Zinkchlorid dargestellt. Das Produkt war rein; Schmp. 97°.

Zunächst versuchte ich durch gelinde Nitrierung zu dem von Studer angegebenen Dinitroprodukt zu gelangen, einer Verbindung, die er in Form schwefelgelber Nadeln vom Schmp. 93° erhielt.

Die Nitrierung führt man in der Kälte in stark schwefelsaurer Lösung aus. Man erhält die Verbindung aus Alkohol umkrystallisiert rein vom Schmp. 96° in schwefelgelben Krystallen.

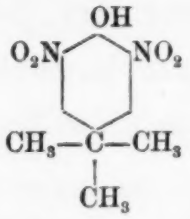
---

[1]) A. Liebmann, Ber. **14**, 1842 (1881); **15**, 150 (1882).
[2]) Studer, Ber. **14**, 1474 (1881).
[3]) Ber. **15**, 1595, 1990 (1882).
[4]) Ber. **14**, 1842 (1881).

4,53 mg Subst.: 8,32 mg CO_2, 2,19 mg H_2O. — 4,10 mg Subst.: 0,420 ccm N (25°, 746 mm).

$C_{10}H_{12}O_5N_2$	Ber. C 49,98	H 5,03	N 11,67
	Gef. „ 50,1	„ 5,4	„ 11,55

Es liegt also ein Dinitro-p-isobutyl-phenol vor, das folgende Konstitution besitzen dürfte:



Eine weitere stärkere Nitrierung schien nicht ohne Interesse und wurde daher versucht.

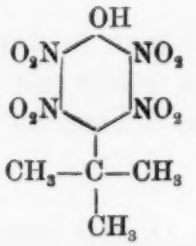
4 g reines p-Isobutylphenol wurden in konz. Schwefelsäure gelöst und dann in der Kälte bei −5° C mit konz. Salpetersäure nitriert (17 g HNO_3 bzw. 11,0 g KNO_3). Man läßt das Nitrierungsgemisch längere Zeit unter gutem Umschütteln einwirken und gibt noch etwas rauchende Salpetersäure zu. Die klare rote Lösung schüttet man sodann auf Eis.

Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man kleine gelbe bis rotgelbe hexagonale Prismen vom Schmp. 122—123°; aus Benzol gelbe, breite Nadeln.

Die Nitroverbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Essigester und heißem Wasser.

Von der Verbindung Schmp. 122—123° wurden zwei sehr gut übereinstimmende Elementaranalysen ausgeführt.

Bei der für 4 Nitrogruppen berechneten Menge Salpetersäure war anzunehmen, daß eine Polynitroverbindung, das Tetranitro-p-isobutyl-phenol



entstanden wäre.

3,458, 4,23 mg Subst.: 4,26, 5,07 mg CO_2, 0,825, 1,045 mg H_2O. — 4,26, 4,67 mg Subst.: 0,710, 0,766 ccm N (25, 22°, 746, 756 mm).

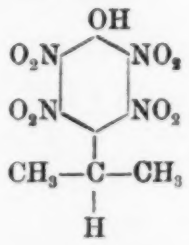
$C_{10}H_{10}O_9N_4$	Ber. C 36,36	H 3,05	N 16,98
	Gef. „ 33,61, 33,46	„ 2,6, 2,7	„ 18,1, 18,3

Die berechneten und gefundenen Werte differieren aber so stark, daß jene Vermutung hinfällig wurde. Alle Überlegungen und Berechnungen, die die Möglichkeit der Bildung einer Trinitroverbindung oder einer Tetranitroverbindung mit Carboxyl-, Aldehyd- oder Alkoholgruppe im Isobutylrest ins Auge faßten, führten nicht zu einem befriedigenden Ergebnis.

Bei dem hohen Stickstoffgehalt der Verbindung blieb die Annahme bestehen, daß es sich um ein Tetranitroprodukt eines in p-Stellung substituierten Phenols handelte.

Schließlich führte die Überlegung, daß durch die stark oxydierende Wirkung der Salpetersäure der Isobutylrest angegriffen und unter Abspaltung von CO_2 in den Isopropylrest umgewandelt worden sei, zum Ziel.

Wenn auch im ersten Augenblick eine solche Reaktion nicht viel Wahrscheinliches hat und uns ein Analogiefall nicht bekannt sein dürfte, so kann es sich nach den gut übereinstimmenden Elementaranalysen und Molekulargewichtsbestimmungen doch nur um eine Verbindung handeln, die aus der Tetranitroisobutylphenolverbindung durch Oxydation entsteht und folgende Konstitution besitzt:



Mol.-Gew. des Tetranitro-p-isopropyl-phenols

Ber. 316,08 Gef. 308,5

Angew. Substanz = 0,207 g
„ Lösgsm. Benzol = 27,28 g
Molek. Depression = 50
Gefrierp.-Erniedrig. = 0,123

$$M = \frac{100.50.0{,}207}{27{,}28.0{,}123} = 308{,}5 \text{ Mol.-Gew.}$$

$C_9H_8O_9N_4$	Ber. C 34,18	H 2,55	N 17,73
	Gef. „ 33,61, 33,46	„ 2,6, 2,7	„ 18,1, 18,3

Die Diskussion der Ergebnisse gab Veranlassung, diese uns außergewöhnlich erscheinende Reaktion durch weitere Beob-

achtungen sicherzustellen. So konnte bei der Nitrierung einwandfrei die Abspaltung von Kohlendioxyd durch Trübung von Barytwasser festgestellt werden.

Auch ohne Zusatz von rauchender Salpetersäure erhält man diese Verbindung vom Schmp. 122—123°, die schön krystallisiert.

Die Krystalle sind gegen Schlag und starke Erhitzung unempfindlich, ganz unexplosiv und brennen beim Erhitzen ruhig unter Zurücklassung von viel Kohle ab.

In Lösung besitzt das hochnitrierte p-Isopropylphenol einen ganz charakterischen Geruch, seine wäßrige rotgelbe Lösung zieht gut auf Wolle und Seide auf.